CYCLOPROPYL-NACHBARGRUPPENEINFLUSS AUF DIE BRÜCKENKOPFREAKTIVITÄT POLYCYCLISCHER VERBINDUNGEN

Untersuchungen am
„Trishomobarrelen" und „Trishomobullvalen"

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Otto Schallner
aus Karlsdorf/Krs. Römerstadt

Göttingen 1974

CYCLOPROPYL-NACHBARGRUPPENEINFLUSS AUF DIE BRÜCKENKOPFREAKTIVITÄT POLYCYCLISCHER VERBINDUNGEN

Untersuchungen am
„Trishomobarrelen" und „Trishomobullvalen"

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Otto Schallner
aus Karlsdorf/Krs. Römerstadt

Göttingen 1974

UNIV.
LEIDEN,
BIBL.

D 7

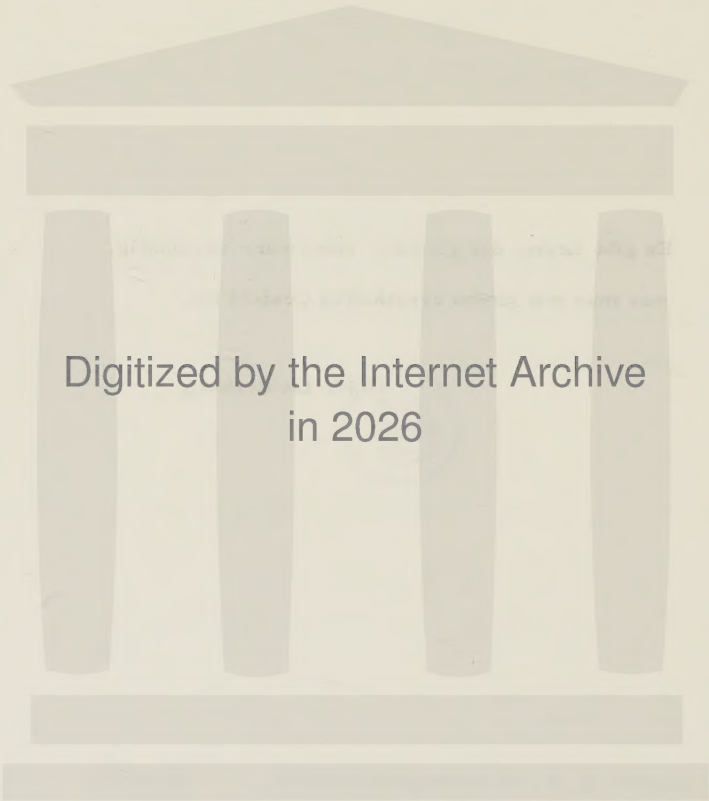
Referent : Universitätsdozent Dr. A. de Meijere

Korreferent : Professor Dr. W. Lüttke

Tag der mündlichen Prüfung : 14.2.1974

Es gibt Leute, die glauben, alles wäre vernünftig,
was man mit einem ernsthaften Gesicht tut.

G. Ch. Lichtenberg


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0060

Meinem Lehrer Herrn Universitätsdozenten
Dr. A. de Meijere danke ich herzlich für die
Themenstellung, besonders aber für die hilfreiche
Unterstützung und die vielseitigen Anregungen
und Diskussionen bei der Durchführung der Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

		Seite:
I	Einleitung	1
II	Präparativer Teil	10
1.	Darstellung der Kohlenwasserstoffe	10
1.1	Trishomobullvalen	10
1.2	Trishomobarrelen	12
2.	Brückenkopfderivate	17
2.1	Brückenkopfchloride	17
2.2	Brückenkopfcarbonsäuren	23
2.2.1	Dichlormethylderivate	24
2.2.2	Brückenkopfnitrile	27
2.2.3	Verseifung des Brückenkopfnitrils	29
2.3	Brückenkopfalkohole	32
2.4	Brückenkopfamine	37
2.5	Brückenkopffluoride	39
2.6	Dehydratisierung der Brückenkopfalkohole	43
2.7	Versuche zur Darstellung eines Propellans aus 1,5-Dichlortrishomobarrelen	45
III	Kinetische Untersuchungen der Solvolysereaktionen	47
1.	Grundlagen	47
2.	Durchführung der Messungen	49

			Seite:
IV	Darstellung der Brückenkopfcarbeniumionen		56
	1.	1-Trishomobarrelyl-Kation	56
	2.	1-Trishomobullvalyl-Kation	60
	3.	1,5-Trishomobarrelyl-Dikation	67
V	Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Elektronenbeugungs-Methode		76
	1.	Grundlagen	77
	2.	Gewinnung und Auswertung der Meßdaten	80
	2.1	Trishomobullvalen (11)	80
	2.2	Trishomobarrelen (10)	82
VI	Diskussion		99
VII	Experimenteller Teil		106
	1.	Allgemeines	106
	2.1	Darstellung von Trishomobullvalen (11)	107
	2.2	Darstellung von Trishomobarrelen (10)	108
	2.2.1	(10) aus Monohomobarrelen (18)	108
	2.2.2	(10) aus exo-endo Bishomobarrelen (19)	110
	2.3	Photochlorierung der Kohlenwasserstoffe	114
	2.4	C-H-Einschiebungsreaktionen von Dichlorcarben	116
	2.5	Versuche zur Hydrolyse der Dichlormethylderivate von (10) und (11)	117
	2.6	Reaktionen mit Metallcyaniden	118
	2.7	Darstellung von Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39)	120

2.8	Versuche zur Enantiomerentrennung der Tris-homobullvalyl-1-carbonsäure (39)	122
2.9	Darstellung der Brückenkopfamine	122
2.10	Darstellung der Brückenkopfalkohole	124
2.11	Darstellung der Brückenkopffluoride	126
2.12	Dehydratisierung des Alkohols (42)	127
2.13	Versuche zur Darstellung eines Propellans aus 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33)	128
2.14	Versuche zur Darstellung von 1,5-Dibrom-trishomobarrelen (52)	128
2.15	Darstellung der freien Brückenkopfcarbeniumionen	129
2.16	Reaktion der Carbeniumionen mit Kohlenmonoxid	130
3.	Beschreibung der kinetischen Untersuchungen	134
3.1	Titrimetrische Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeiten	134
3.2	Konduktometrische Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeiten	140
VIII	Zusammenfassung	145
IX	Spektrenanhang	149
X	Literaturverzeichnis	163

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung :		Seite :
1	Relative Solvolysegeschwindigkeiten einiger Brückenkopfbromide bicyclischer Verbindungen mit unterschiedlicher Brückenlänge, bei 25°C in 80 proz. Äthanol	2
2	Verschiedene Konformere des Cyclopropylcarbinylsystems	6
3	9,11-Dichlortetracyclo[3.3.3.$0^{2,4}$.$0^{6,8}$]undecan (34)	22
4	1-Hydroxytrishomobullvalen (41)	33
5	1-Hydroxytrishomobarrelen (42)	36
6	Schematisches Energieprofil der Solvolysereaktionen von Trishomobullvalylchlorid (31) und Hexahydrobullvalylchlorid (16)	55
7	1-Trishomobarrelyl-Kation (53)	57
8	1-Trishomobullvalyl-Kation (57)	61
9	Abspaltung von Kohlenmonoxid bei der Acylierung von Benzol mit Norbornyl-, Adamantyl- und Decalyl-1-carbonylchlorid	63
10	Differenzen ($\Delta\delta$) zwischen den chemischen Verschiebungen der Protonen in den Brückenkopfcarbeniumionen (δ_{Kation}) (62), (64), (53) und (57) und in den entsprechenden Stammkohlenwasserstoffen (δ_{KW})	64
11	C-C-Bindungsorbital nach Walsh	65
12	Höchstes besetztes (HBMO) und niedrigstes unbesetztes (NUMO) Molekülorbital eines Cyclopropylcarbinyl-Kations	66
13	Chemische Verschiebungen der Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum des Trishomobarrelyl-Kations	70

Abbildung :		Seite:
14	Molekülmodell des Trishomobullvalens (11)	82
15	Theoretische und experimentelle Intensitätskurven des Trishomobullvalens (11)	86
16	Experimentelle Radialverteilungskurve und Differenzkurven des Trishomobullvalens (11)	88
17	Molekülmodell des Trishomobarrelens (10)	93
18	Theoretische und experimentelle Intensitätskurven des Trishomobarrelens (10)	97
19	Experimentelle Radialverteilungskurve und Differenzkurve des Trishomobarrelens (10)	98
20	Zur Projektion des Winkels φ' ein "Flügel" des Trishomobarrelens (10) in Draufsicht	100
21	Gefäß zur Messung von Solvolysegeschwindigkeiten reaktiver Halogenide	135
22	Schema einer "Stopped-flow"-Anordnung zur Messung "schneller" Solvolysereaktionen	141
23	Schematische Darstellung der Meßanordnung zur konduktometrischen Bestimmung von Solvolysegeschwindigkeiten	141
24-50	NMR-Spektren	149
51-70	IR-Spektren	156

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle :		Seite :
1	Produktverteilung und Ausbeute bei der Cyclopropanierung von a) Monohomo- und Bishomobarrelen b) Bullvalen	16
2	^{13}C-H-Kopplungskonstanten von Trishomobullvalen (11) und -barrelen (10) im Vergleich zu Methan und Cyclopropan	18
3	Drehwinkel des polarisierten Lichts der Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39) bei verschiedenen Wellenlängen	31
4	H-H-Kopplungskonstanten im 1-Hydroxytrishomobullvalen (41)	34
5	H-H-Kopplungskonstanten im 1-Hydroxytrishomobarrelen (42)	35
6	Kinetische Parameter der Solvolysereaktionen von 1-Chlortrishomobullvalen (31) und 1-Chlortrishomobarrelen (32)	50
7	Relative Solvolysegeschwindigkeiten und Aktivierungsparameter von (31) und (32), sowie einiger Vergleichsverbindungen	52
8	Aktivierungsparameter der Bückenkopfchloride (16), (31) und (32)	53
9	^{1}H-NMR-spektroskopische Daten der Trishomobullvalyl-1-Derivate	73
10	^{1}H-NMR-spektroskopische Daten der Trishomobarrelyl-1-Derivate	74
11	^{1}H-NMR-spektroskopische Daten der Trishomobarrelyl-1,5-Derivate	75
12	Definition der 15 unabhängigen Parameter im theoretischen Molekülmodell des Trishomobullvalens (11)	83

Tabelle :		Seite :
13	Strukturparameter von Trishomobullvalen (11) mit und ohne Twist	90
14	Definition der 10 unabhängigen Parameter im theoretsichen Molekülmodell des Trishomobarrelens (10)	94
15	Strukturparameter von Trishomobarrelen (10) mit und ohne Twist	95
16	Relative Stabilisierungsenergien des Trishomobullvalyl- (57) und Trishomobarrelyl-Kations (53) berechnet aus den Strukturparametern der Kohlenwasserstoffe Trishomobullvalen (11) und Trishomobarrelen (10)	101
17	Maximale Stabilisierungsenergien des Cyclopropylcarbinyl-Systems	103
18	Meßdaten der titrimetrischen Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeiten von 1-Chlortrishomobarrelen (32) mit Natronlauge in 80 proz. wäßr. Dioxan	137
19	Meßdaten der titrimetrischen Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeiten von 1-Chlortrishomobullvalen (31) in 90 proz. wäßr. Dioxan in Gegenwart von Natriumacetat	139
20	Meßdaten der konduktometrischen Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeiten von 1-Chlortrishomobullvalen (31) in 80 proz. wäßr. Dioxan in Gegenwart von Natriumacetat	143

I EINLEITUNG

Brückenkopfderivate bicyclischer Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegenüber nucleophilen Reagenzien grundlegend von offenkettigen tertiär-Alkylverbindungen.

So können an Brückenkopfpositionen keine S_N2-Reaktionen auftreten, weil das an der Reaktion beteiligte Kohlenstoffatom gegen einen nucleophilen Angriff von der Rückseite durch das Gerüst geschützt ist[1]. Aber auch Substitutionen nach einem S_N1-Mechanismus verlaufen meist nur sehr langsam, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer solchen Reaktion, die Bildung eines Brückenkopfcarbeniumions, erschwert ist[1].

Quantenmechanische Berechnungen zeigen, daß für ein Carbeniumion-Kohlenstoffatom in einem offenkettigen System die sp^2-Hybridisierung mit planarer Konfiguration energetisch am günstigsten ist[2]. Am Brückenkopf eines bicyclischen Systems mit zwei oder weniger C-Atomen in allen drei Brücken kann diese Anordnung nicht ohne weiteres eingenommen werden, weil einem Energiegewinn bei der Bildung eines planaren Carbeniumions eine beträchtliche Erhöhung der Ringspannungsenergie des Gerüstes entgegensteht.

Schleyer und Mitarbeiter[3] konnten zeigen, daß die Erhöhung der Ringspannung beim Übergang vom Brückenkopfderivat zum Brückenkopf-Kation die solvolytische Reaktivität bestimmt ; die Differenzen der Ringspannungen für eine Serie von bicyclischen Kohlenwasserstoffen und den entsprechenden Brückenkopf-Carbeniumionen korrelieren sehr gut mit den Solvolysegeschwindigkeiten der jeweiligen Brückenkopfderivate. Bei starker Zunahme der Ringspannung beim Übergang zum Kation ist die Solvolysegeschwindigkeit klein., bei geringer Zunahme dagegen findet man hohe Solvolysereaktivitäten.

Einige ausgewählte Beispiele sind in Abb. 1 wiedergegeben. Während 1-Brombicyclo[2.2.1]heptan ausgesprochen reaktionsträge ist, solvolysiert 1-Brombicyclo[3.3.2]decan sogar schon etwas schneller als das offenkettige tert.-Butylbromid [3,4].

K_{rel} 10^{-7} 1.0 $6 \cdot 10^3$ 10^7 $5 \cdot 10^6$

X = Br

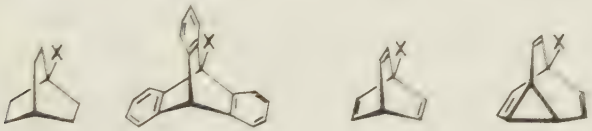
Abb. 1: Relative Solvolysegeschwindigkeiten einiger Brückenkopfbromide bicyclischer Verbindungen mit unterschiedlicher Brückenlänge, bei 25°C in 80 proz. Äthanol [3a].

Das Kriterium der Ringspannung reicht jedoch nicht allein aus, um Brückenkopfreaktivitäten zu erklären. So reagiert z.B. 1-Jodtriptycen (2c) [5] 10^9 mal langsamer als das im Grundgerüst vergleichbare 1-Brombicyclo[2.2.2]octan (1b) x)

Der Grund für diese besondere Reaktionsträgheit liegt vor allem in der Destabilisierung des Brückenkopfcarbeniumions durch den negativen Effekt der drei Phenylgruppen, der die Elektronendichte am Brückenkopf verringert. Darüberhinaus kann eine Delokalisierung

x) Zwar sind die Geschwindigkeiten der Solvolyse des 1-Bromtriptycens (2b) und des 1-Jodbicyclo[2.2.2]octans (1c) nicht bekannt, doch wäre der Reaktivitätsunterschied für die Bromide (1b) und (2b) bzw. die Jodide (1c) und (2c) noch größer.

der positiven Ladung in den Phenylgruppen wegen der Starrheit des Systems nicht eintreten. Denn im Gegensatz zu den offenkettigen Triphenylcarbinylsystemen sind hier die π-Orbitale der aromatischen Gruppen und das p-Orbital am Brückenkopf in senkrechter Stellung zueinander fixiert [6].



(1) (2) (3) (4)

k_{rel} 1 10^{-9} ? ?

a) X = H b) X = Br c) X = J

Ähnliches Verhalten sollten auch die bisher noch nicht bekannten Brückenkopfderivate von Barrelen (5a) [7] und Bullvalen (6a) [8] zeigen [x]. Auch hier stehen die π-Orbitale der Doppelbindungen senkrecht zu dem leeren p-Orbital am Carbeniumion-C-Atom, dadurch wirkt nur der negative induktive Effekt der Doppelbindung destabilisierend, eine Stabilisierung durch Ladungsdelokalisierung ist nicht möglich.

Cyclopropylgruppen zeigen in ihren chemischen Eigenschaften eine gewisse Verwandtschaft mit Vinylgruppen [11], besonders wenn man das Verhalten beider Gruppen gegenüber Halogenaddition, katalytischer Hydrierung, Säureaddition und Metallkomplexbildung vergleicht. Aber

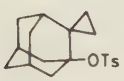
---

x) Die Untersuchung eines reinen Brückenkopfderivates [9] dürfte allerdings wegen der schnellen entarteten Valenzisomerisierung des Bullvalensystems nicht möglich sein.

auch Ähnlichkeiten wie erhöhter p-Charakter der C-C-Bindungen, erhöhte Elektronendichte außerhalb der C-C-Verbindungslinie [12, 13] und der sp^2-Charakter der C-H-Bindungsorbitale [14,15] sind ein weiterer Beweis für die Gleichartigkeit dieser Gruppen. Deutlich wird diese Verwandtschaft auch in den theoretischen Bindungsmodellen des Cyclopropans. Sie zeigen , daß wie beim Äthylen die C-H-Bindungen aus Wasserstoff-1s - und Kohlenstoff-sp^2-Hybridorbitalen gebildet werden. Die C-C-Bindungen kommen im Modell von Coulson und Moffit [16] durch Überlappung von sechs sp^5-Orbitalen zustande, während im Walsh-Modell [17,18] ein σ-Molekülorbital aus drei sp^2-Atomorbitalen und zwei entartete quasi-π-Orbitale aus je drei p-Atomorbitalen dafür verantwortlich sind. Im Unterschied zu den π-Orbitalen der C=C-Doppelbindung liegen die quasi-π-Orbitale (Walsh-Orbitale) des Cyclopropanringes in der Molekül-, d. h. in der Ringebene.

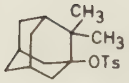
Wegen der großen Ähnlichkeit von Vinyl- und Cyclopropylgruppen liegt die Vermutung nahe, daß auch Cyclopropylgruppen in geeigneter Anordnung die Brückenkopfreaktivität bicyclischer Systeme beeinflussen können. So ist das Adamantylderivat (5) [19,20] ein Beispiel für die Destabilisierung eines Brückenkopfkations durch eine benachbarte Cyclopropylgruppe. Ganz ähnlich wie beim Triptycen-Derivat (2c), verringert hier der negative induktive Effekt des Cyclopropanrings die Elektronendichte in der Brückenkopfposition. Eine Ladungsdelokalisierung ist ebenfalls nicht möglich, da die in der Ringebene liegenden Dreiringorbitale nicht mit dem senkrecht dazu geordneten p-Orbital am Brückenkopf überlappen können.

Der Vergleich von (5) mit (6) und (7) zeigt ganz deutlich, daß die Solvolysegeschwindigkeit des Brückenkopftosylats (5) gegenüber (6) und (7) stark verringert ist.



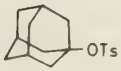
(5)

krel $5.0 \cdot 10^{-3}$



(6)

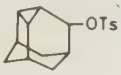
2,4



(7)

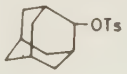
1

Eine beschleunigende Wirkung können α-ständige Cyclopropylgruppen auf S_N1-Solvolysereaktionen haben, wenn die Möglichkeit der Überlappung zwischen Dreiringorbitalen und Carbeniumion-p-Orbital besteht [21]. Die größtmögliche Überlappung ist dann vorhanden, wenn Cyclopropanringebene und p-Orbitalachse des Carbeniumions parallel zueinander angeordnet sind. Diese günstigste Konformation ist im Adamantylderivat (8) [22] fixiert ; wie bei den offenkettigen Cyclopropylcarbinylverbindungen wird eine Beschleunigung der Solvolysereaktion beobachtet [23, 24] : Die Solvolysegeschwindigkeit von (8) ist 10^8mal größer als die der Vergleichsverbindung (9) [25].



(8)

krel $2,5 \cdot 10^8$



(9)

1

Schleyer und Mitarbeiter schätzten aus dem Wert dieser Beschleunigung und aus der Verlangsamung der Solvolyse bei Verbindung (5) gegenüber (7) die maximal mögliche Stabilisierung eines Carbeniumions durch eine α-Cyclopropylgruppe zu rund 10 kcal ab (siehe Abb. 2) [15].

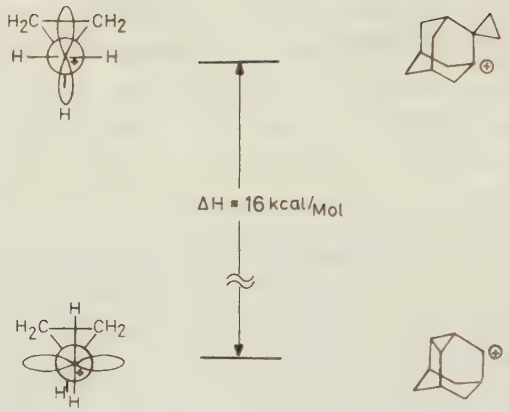


Abb. 2 : Verschiedene Konformere des Cyclopropylcarbinylsystems

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich die interessante Frage, ob Cyclopropylgruppen ein Carbeniumion auch stabilisieren können, wenn sie nicht die für die Wechselwirkung optimale Konformation in bezug auf das Carbeniumion-p-Orbital einnehmen, sondern eine fixierte intermediäre Stellung zwischen dieser und der senkrechten Anordnung wie in (5), für die eine Destabilisierung beobachtet wurde.

Besonders geeignet zur Untersuchung dieser Frage erscheinen die Brückenkopfderivate der Kohlenwasserstoffe Trishomobarrelen (10)

und Trishomobullvalen (11)[26] x), weil hier die Cyclopropyleinheiten durch Einbau in ein polycyclisches System so fixiert sind, daß im Gegensatz zu den offenkettigen Verbindungen eine Änderung des Winkels zwischen p-Orbital und Dreiringorbitalen unmöglich ist.

(10)

(11)

Weitere Vorteile sind, daß Umlagerungen wie bei offenkettigen Cyclopropylcarbinylkationen[23,27] nicht erfolgen können und Solvolysereaktionen am Brückenkopf immer nur nach einem S_N1-Mechanismus ablaufen[1]. Wegen dieser sehr übersichtlichen Reaktionsweise sollte aus den gefundenen Effekten der unverfälschte Einfluß der Cyclopropylgruppen auf die relativen Stabilitäten der Carbeniumionen abzuschätzen sein.

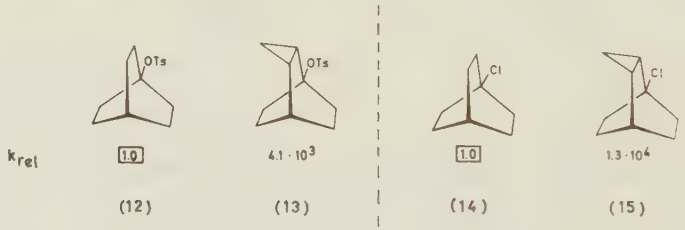
Die Kohlenwasserstoffe (10) und (11) entstehen formal durch Ersatz der Doppelbindungen im Barrelen (3a) bzw. Bullvalen (4a) durch Cyclopropanringe. In beiden Verbindungen ist der Brückenkopf von jeweils drei Cyclopropylgruppen umgeben, deren quasi-π

---

x) Der systematische Name lautet für Trishomobarrelen : Pentacyclo[3.3.3.$0^{2,4}$.$0^{6,8}$.$0^{11,9}$]undecan, für Trishomobullvalen : Hexacyclo[4.3.3.$0^{2,4}$.$0^{5,7}$.$0^{8,10}$.$0^{11,13}$]tridecan.

-Orbitale mit der Achse eines p-Orbitals am Brückenkopf nach Modellbetrachtungen einen Winkel von ca. 60° bilden.

Bei einer derartigen Anordnung sollte die Delokalisierung einer positiven Ladung am Brückenkopf in die Dreiringe durchaus möglich sein. Daß dies tatsächlich der Fall ist, geht eindeutig aus den Solvolysegeschwindigkeiten von (13) [28] und (15) [29] im Vergleich zu (12) und (14) und der verhältnismäßig hohen Reaktivität des 1-Chlortrishomobullvalens gegenüber nucleophilen Reagenzien hervor [30].



Die Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeiten von geeigneten Brückenkopfderivaten von (10) und (11) und der Vergleich dieser Werte mit denen von entsprechenden Verbindungen ohne Cyclopropylgruppen sollte Aussagen über die Stabilisierung einer positiven Ladung am Brückenkopf dieser Verbindungen zulassen. Als Vergleichsverbindungen bieten sich die bereits untersuchten Bicyclo-[2.2.2]octanderivate und das 1-Chlortricyclo[3.3.2.$0^{4,6}$]decan ("1-Chlorhexahydrobullvalen") (16) [31] an.

(16)

Inwieweit diese Reaktionssteigerung von der Geometrie des Moleküls abhängt, könnte durch eine Strukturbestimmung der Kohlenwasserstoffe (10) und (12) geklärt werden. Besonders wichtige Parameter wie die C-C-C-Bindungswinkel am Brückenkopf und die Winkel zwischen Dreiringebene und Brückenkopforbitalachse sollten Aufschluß darüber geben, ob die Brückenkopfreaktivitäten dieser Verbindungen mehr von der Geometrie des Brückenkopfs oder der Möglichkeit zur Ladungsdelokalisierung in die Cyclopropylgruppen beeinflußt werden.

Zur Klärung der letzten Frage könnte auch eine Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der freien Brückenkopfcarbeniumionen der Systeme (10) und (11) beitragen.

Das Ziel dieser Arbeit war deshalb, verschiedene Brückenkopfderivate der Verbindungen (10) und (11) darzustellen. Von geeigneten Derivaten sollte die Kinetik der Solvolysereaktionen gemessen und mit der von Brückenkopfderivaten entsprechender Verbindungen ohne Dreiring verglichen werden.
Versuche, die freien Brückenkopfcarbeniumionen von Trishomobarrelen (10) und Trishomobullvalen (11) darzustellen und ihre Stabilität mit denen bekannter Brückenkopfkationen zu vergleichen, sollten diese Untersuchungen ergänzen.

Schließlich sollte die Struktur der Kohlenwasserstoffe (10) und (11) mit Hilfe der Elektronenbeugungs-Methode ermittelt werden, um zu prüfen, ob die experimentell gefundenen Brückenkopfreaktivitäten mit den erhaltenen Strukturparametern, vor allem den Winkeln zwischen Dreiringebene und Brückenkopforbitalachse sowie Brückenkopf-C-C-C-Bindungswinkeln, erklärt werden können.

II Präparativer Teil

1. Darstellung der Kohlenwasserstoffe

1.1. Trishomobullvalen

Trishomobullvalen (11) kann durch Cyclopropanierung von Bullvalen (4a) hergestellt werden [26]. Die bisher angewandten Cyclopropanierungsmethoden sind jedoch entweder zur Darstellung größerer Mengen wenig geeignet oder liefern verhältnismäßig schlechte Ausbeuten. So erfordert die Cyclopropanierung von Bullvalen mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid viel Zeit, da wegen der Explosionsgefahr immer nur kleine Portionen Diazomethan erzeugt und zur Reaktion gebracht werden können. Außerdem entsteht (11) nur in ca. 10 proz. Ausbeute. Hauptprodukt mit 42% sind die beiden Bishomobullvalene (1o) und (17), von denen aus sterischen Gründen nur (16) zu (11) weiterreagieren kann [26].

Die zweite Methode, die Umsetzung von Bullvalen mit Dijodmethan und kupferdotiertem Zink (Simmons-Smith-Reaktion), gestattet zwar das Arbeiten in größeren Mengen, doch steigt die Ausbeute an (11) nie über 25% und an Bishomobullvalen (1o) und (17) nie über 10%, trotz eines dreimolaren Überschusses an Reagenz pro Doppelbindung [30]. Dabei besteht der Rest aus Polymeren, die sich aus den Kohlenwasserstoffen, katalysiert durch die aus dem Reagenz entstehende Lewis-Säure Zinkjodid, bilden können. Um diese teilweise Polymerisation zu verhindern, wurde nach einer Methode gesucht, die zwar das Arbeiten mit größeren Mengen gestattet, bei der aber kein Zinkjodid anfiel.

Als sehr geeignet erschien die modifizierte Simmons-Smith-Reaktion [33], bei der das zu cyclopropanierende Olefin mit Diäthylzink und Dijodmethan umgesetzt wird. Dabei entsteht als Nebenprodukt

kein Zinkjodid, sondern ein Gemisch von Äthyljodid und Äthylzinkjodid, letzteres wird bei der sauren Aufarbeitung zu Äthan hydrolysiert.

Die Umsetzung von Bullvalen (4a) nach dieser Methode mit einem dreifachen Überschuß an Cyclopropanierungsreagenz lieferte tatsächlich wesentlich höhere Ausbeuten. So entstanden bei einer Gesamtausbeute von 85% Trishomobullvalen (10) in 50% und Bishomobullvalen (17) in 29% Ausbeute. Das NMR-Spektrum des entstandenen Bishomobullvalens, δ = 5,69 (doppeltes d, 1 H), 5,00 (doppeltes d, 1 H), 2.90 (breites m, 1 H), 1,36-0,64 (m, 9 H) und 0.64-0.30 ppm (m, 2 H), zeigte nach dem Vergleich mit dem Spektrum einer authentischen Probe eindeutig, daß nur das endo-endo-Isomere (17) entstanden war. Die gesamte Menge des intermediär gebildeten exo-endo-Isomeren (16) mußte zu (11) weiterreagiert werden.

(4a) (16) (17) (11)

Die Trennung von (17) und (11) war recht problematisch. Die Destillation über eine Spaltrohrkolonne schied wegen der hohen Schmelzpunkte der beiden Verbindungen aus [142°C für (11) und 78°C für (17)]: daher versuchte man eine Reinigung nach dem Zonenschmelz-Verfahren. Dabei konnte zwar eine Anreicherung des Trishomobullvalens (11) von ca. 60% auf ca. 80% erzielt werden, doch war die Ausgangskonzentration von 60% (11) in dem Gemisch zu niedrig, um in angemessener Zeit (11) in einer Reinheit von mehr als 95% zu

erhalten. Die Trennung wurde schließlich präparativ gaschromatographisch durchgeführt, dabei mußte ein Substanzverlust von 15–20% in Kauf genommen werden.

1.2 Trishomobarrelen

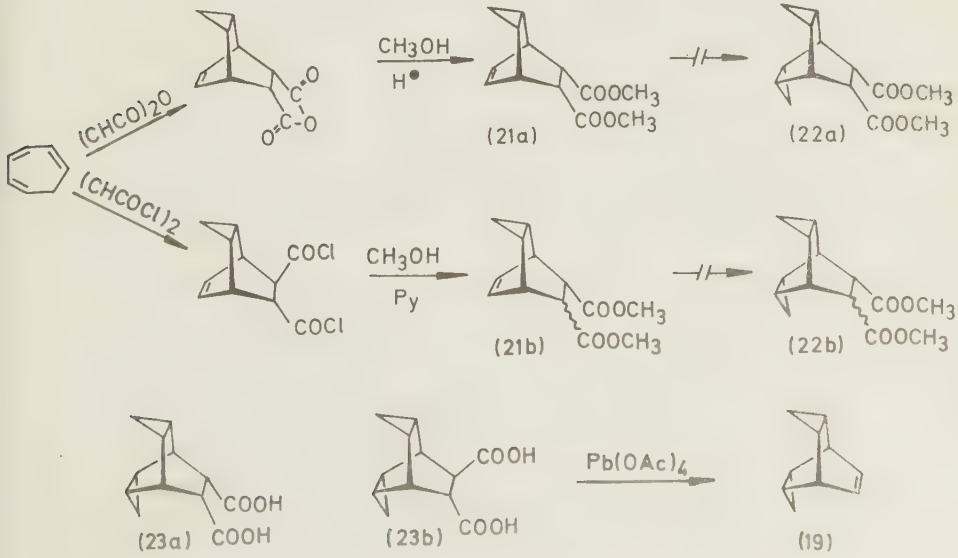
Trishomobarrelen (10) kann analog zu Trishomobullvalen (11) durch Cyclopropanierung von Monohomobarrelen (18) dargestellt werden [26]. Die Umsetzung von (18) mit Diazomethan/Kupfer(I)chlorid liefert ein Gemisch von (10) (20%), den isomeren Bishomobarrelenen (19) und (20) (zusammen 71%) und Ausgangsverbindung (18) (1%). Das NMR-spektroskopisch bestimmte Verhältnis von endo-endo- (20) zu exo-endo-Bishomobarrelen (19) mit 2:1 zeigt, daß der größere Teil dieses Gemisches aus sterischen Gründen nicht zu (10) weiterreagieren kann.

Da die Cyclopropanierung mit Diäthylzink und Dijodmethan beim Bullvalen mit gutem Erfolg verlaufen war, wurde sie auch auf Monohomobarrelen angewendet.

Die Analyse des Reaktionsgemisches ergab jedoch, daß Trishomobarrelen nur in 16% Ausbeute entstanden war, während die an isomeren Bishomobarrelenen 69% betrug, wobei das Verhältnis von (19) zu (20) bei 5:1 lag. Trotz der hohen Gesamtausbeute von 85% war diese Methode zur Darstellung von (10) nicht geeignet, da auch bei vollständigem Umsatz von (19) zu (10) nur eine Maximalausbeute von ca. 35% an Trishomobarrelen (10) zu erwarten gewesen wäre. Es war vielmehr notwendig, (10) aus reinem exo-endo-Bishomobarrelen (19) darzustellen und dazu (19) ganz gezielt aufzubauen.

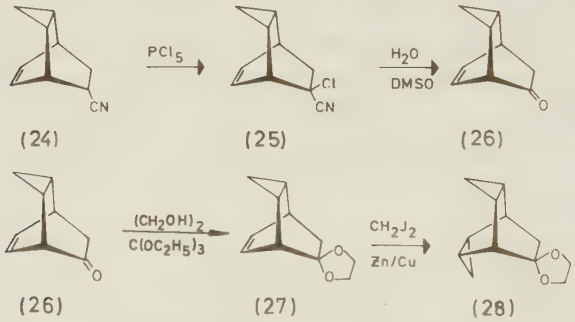
(18) (19) (20) (10)

Ein möglicher Weg zur Synthese von (19) wäre die Cyclopropanierung der Dicarbonsäureester (21a) oder (21b), die aus Cycloheptatrien und Maleinsäureanhydrid bzw. Fumarylchlorid mit anschließender Veresterung dargestellt werden können.[37] Verseifung der cyclopropanierten Ester (22a oder 22b) würde dann zu den Dicarbonsäuren (23a) bzw. (23b) führen, die bei oxidativer Decarboxylierung mit Bleitetraacetat ausschließlich Bishomobarrelen (19) liefern sollten.



Die Cyclopropanierung der Doppelbindung mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid oder mit Dijodmethan/Zink-Kupfer-Paar gelang jedoch weder bei (21a) noch bei (21b), so daß dieser Weg ausschied.

Eine neue Methode zur Darstellung des Monohomobarrelens[36] gab den Anlaß, auch die Synthese des exo-endo-Bishomobarrelens (19) ausgehend vom Diels-Alder-Adukt des Acrylnitrils an Cycloheptatrien (24) zu versuchen. Nach Freeman und Mitarbeitern[38] kann (24) mit PCl_5 zum α-Chlornitril (25) umgesetzt und dieses durch Verseifung in das Keton (26) überführt werden.

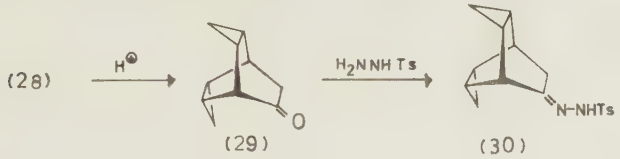


Zwar läßt sich die Doppelbindung im Keton (26) auch nicht cyclopropanieren[39], doch reagierte das Diäthylenketal (27)[40] mit Dijodmethan und Zink-Silber-Paar[41] in 63 proz. Ausbeute zu dem tetracyclischen Ketal (28)[35].

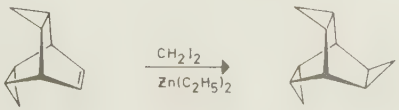
Die Umsetzung von (27) mit äquimolaren Mengen Diäthylzink - Dijodmethan führte nur zu einer 50 proz. Cyclopropanierung, wobei die isolierte Ausbeute an (28) sogar nur 40% betrug. Bei Anwendung eines 1,5 molaren Überschusses an Cyclopropanierungsreagenz fiel jedoch eine große Menge verschiedener hochsiedender Produkte an, in denen bestenfalls ein sehr geringer Anteil an (28) enthalten war. Wegen der Kompliziertheit des Gemisches wurde von einer weiteren

Identifizierung dieser Produkte abgesehen.

Nach Hydrolyse des Ketals (28) [42] und Umsetzung des so gewonnenen Ketons (29) zum Tosylhydrazon (30) konnte aus diesem mit Methyllithium in 76% Ausbeute reines exo-endo-Bishomobarrelen (15) erhalten werden [43]. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne.



(19) ließ sich in der üblichen Weise mit Dijodmethan und Diäthylzink cyclopropanieren. Nach destillativer Abtrennung von 16% Ausgangsverbindung (19) aus der Reaktionsmischung über eine Spaltrohrkolonne, konnte (10) in 69% Ausbeute isoliert werden ; es wurde durch Vakuumsublimation bei 2 Torr und 50°C von schwerer flüchtigen Verunreinigungen befreit. Die gaschromatographisch geprüfte Reinheit betrug mehr als 99% .



Tab. 1 : Produktverteilung und Ausbeute bei der Cyclopropanierung von

(a) Monohomo- und Bishomobarrelen

Methode	Ausgangs-verbindung				
CH_2N_2/CuCl		1	20	40	25
CH_2J_2/ $(C_2H_5)_2Zn$		–	12	57	16
CH_2J_2/ $(C_2H_5)_2Zn$		–	16	–	69

(b) Bullvalen

Methode	Ausgangs-verbindung				
CH_2N_2/CuCl		33	28	14	10
CH_2J_2/Zn-Cu		6	8	12	22
CH_2J_2/ $(C_2H_5)_2Zn$		–	<0.5	29	56

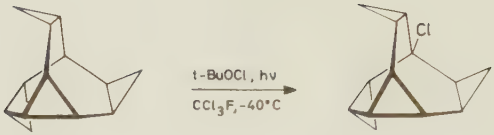
Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ausbeuten der verschiedenen Kohlenwasserstoffe bei der Cyclopropanierung von Bullvalen (4a), Monohomobarrelen (18) und exo-endo-Bishomobarrelen (19) zeigen deutlich die Vorteile der modifizierten Simmons-Smith-Reaktion bei der Darstellung von (10) und (11). Die Ausbeuten sind wesentlich höher als bei der Umsetzung mit Dijodmethan/Cu-Zn-Paar, und gegenüber der Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid Methode hat sie den Vorteil, daß ohne weiteres größere Mengen umgesetzt werden können.

2. Darstellung der Brückenkopfderivate

2.1 Darstellung der Brückenkopfchloride

Unter den Brückenkopfderivaten des Trishomobarrelens und des Trishomobullvalens erschienen die Brückenkopfchloride am leichtesten zugänglich, da zu ihrer Darstellung an vorangegangene Untersuchungen angeknüpft werden konnte [30]. Davon abgesehen stellen sie geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer Brückenkopfderivate dar.

Wie Tabelle 2 zeigt, ist der aus den ^{13}C-H-Kopplungskonstanten abgeschätzte s-Charakter der Bückenkopf-C-H-Bindungen der beiden Kohlenwasserstoffe (10) und (11) wesentlich geringer als derjenige der Cyclopropyl-C-H-Bindungen, so daß eine radikalische Substitution viel leichter am Brückenkopf als am Gerüst dieser Kohlenwasserstoffe erfolgen sollte. Die Chlorierung von Trishomobullvalen (11) mit tert.-Butylhypochlorit [44] führte dementsprechend zu 1-Chlortrishomobullvalen (31) [30].



(11) (31)

tert. -Butylhypochlorit ist für die Chlorierung derartiger Verbindungen besonders geeignet, da als Nebenprodukt lediglich tert. -Butanol [45,46] entsteht. Dagegen wird bei der radikalischen Chlorierung mit elementarem Chlor Chlorwasserstoff gebildet, der im Fall von (10) oder (11) die Öffnung eines oder mehrerer Dreiringe bewirken kann.

Tab. 2 : ^{13}C-H-Kopplungskonstanten von Trishomobullvalen (11) und -barrelen (10) im Vergleich zu Methan und Cyclopropan.

Verbindung	$J_{^{13}CH}$	%s	Literatur
CH_4	125	25	15b
	127	25	30
	137	28	30
	162	33	15a

Der s-Charakter der Brückenkopf-C-H-Bindung des Trishomobarrelens ist zwar etwas größer als in (11) (siehe Tab. 2), doch sollte der Unterschied zu den restlichen cyclopropylischen C-H-Bindungen groß genug sein, um auch hier eine selektive Chlorierung der Brückenkopfposition zu erreichen.

Trishomobarrelen wurde daraufhin nach der an (11) erprobten Methode zusammen mit tert.-Butylhypochlorit bei $-40^{\circ}C$ 80 min lang bestrahlt (Quecksilber-Mitteldrucklampe). Als Lösungsmittel diente Trichlorfluormethan. Gegenüber dem früher verwendeten Tetrachlormethan hat es den Vorteil eines niedrigeren Schmelzpunktes, so daß die Chlorierung bei tieferen Temperaturen als $-23^{\circ}C$, dem Gefrierpunkt von Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt werden konnte. Ein weiterer Vorteil ist der niedrige Siedepunkt (Sdp. $23.8^{\circ}C$), der es gestattet, das Lösungsmittel unter sehr schonenden Bedingungen vom Reaktionsgemisch abzutrennen.

Die bei der Photochlorierung entstandenen Produkte wurden gaschromatographisch getrennt und mit Hilfe spektroskopischer Methoden (^{1}H-NMR- und Massenspektrometer) identifiziert. Das Gaschromatogramm zeigte neben dem leichtflüchtigen Lösungsmittel vier verschiedene Komponenten, von denen die erste durch Vergleich mit authentischem Material als der eingesetzte Kohlenwasserstoff (10) identifiziert werden konnte. Die anderen drei Komponenten mit den relativen Retentionszeiten 2.1, 3.4 und 5.8 (bezogen auf den Kohlenwasserstoff (10)), konnten Chlorierungsprodukte sein.

Das NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) der Substanz mit der relativen Retentionszeit 2.1 zeigte fünf Signale bei $\delta = 2.26$ (q, 1 H), 1.08 (q, 3 H), 0.92 (m, 3 H), 0.57 (m, 3 H), 0.19 ppm (m, 3 H). Im Vergleich zum Spektrum des Kohlenwasserstoffs (10) fehlte ein Brückenkopfproton und das Signal von drei der sechs Cyclopropyl-

Methinprotonen (δ = 0.46 ppm) war nach niedrigerem Feld (δ = 0.93 ppm) verschoben. Auch alle anderen Signale traten bei geringfügig niedrigerem Feld auf. Das Brückenkopfproton erschien als reines Quadruplett im Gegensatz zu einem Multiplett mit zehn Linien beim Kohlenwasserstoff. Dieser Befund und das Massenspektrum mit den Molekülionen bei m/e = 180 und 182 im Verhältnis 3 : 1 bewiesen, daß es sich hier um 1-Chlortrishomobarrelen (32) handelte.

Das NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) der dritten Substanz (rel. Retentionszeit 3.4) zeigte nur drei Signale und zwar bei δ = 1.32 (m, 3 H), 1.08 (m, 6 H), 0.43 ppm (q, 3 H). Die Signale der Brückenkopfprotonen fehlten hier vollständig und die der sechs Cyclopropyl-Methinprotonen waren besonders stark zu niedrigerem Feld verschoben (δ = 1.08 ppm). Daß es sich bei dieser Verbindung um das 1,5-Dichlortrishomobarrelen (39) handeln mußte, wurde auch durch das Massenspektrum mit den Molekülionen bei m/e = 214, 216 und 218 im Verhältnis 9 : 6 : 1 bestätigt.

Die vierte Verbindung (rel. Retentionszeit 5.8) hatte dagegen ein wesentlich komplizierteres ^{1}H-NMR-Spektrum. Neben z. T. sehr breiten Liniengruppen bei δ = 1.16 (m, 2 H), 0.81 (q, 1 H), 0.65 (m, 2 H), 0.46 (m, 1 H) und 0.28 bis -0.14 ppm (m, 2 H), die Cyclopropylprotonen zugeordnet werden könnten, traten drei weitere Signale bei δ = 3.74 (doppeltes d, 2 H), 2.70 (m, 2 H), 2.28 ppm (m, 2 H) auf. Das Signal bei δ = 3.74 ppm mit der Intensität zwei deutet auf tertiäre Protonen an einem Chlor substituierten Kohlenstoff hin, und auch das Massenspektrum der Verbindung mit Molekülionen bei m/e = 216, 218 und 220 im Verhältnis 9 : 6 : 1 paßt sehr gut zu einem Dichlorid, das durch Addition von zwei Chloratomen an einen der drei Cyclopropanringe in (10) entstanden sein könnte.

Doppelresonanzaufnahmen zeigten, daß die Signale bei δ = 3.74 und 2.70 bzw. 3.74 und 2.28 ppm jeweils zu vicinalen Protonen gehören mußten. Die Kopplungskonstante zwischen den ersten beiden Protonensorten war nur sehr klein und ließ auf eine für eine Kopplung ungünstigen Diederwinkel zwischen den vicinalen Protonen schließen.

Weiter hatte eine Einstrahlung in das Signal bei δ = 2.70 ppm die Änderung der Signale bei δ = 1.16, 0.65 und 3.74 ppm zur Folge. Bei letzterem trat dabei die vorher nur andeutungsweise vorhandene Struktur eines doppelten Singuletts deutlich hervor. Schließlich konnte noch durch Einstrahlung bei δ = 1.16 ppm gezeigt werden, daß die zugehörigen Protonen und die mit Signalen bei δ = 0.81 und 0.46 ppm benachbart waren.

Die so gewonnene Information über die Nachbarschaftsbeziehungen der Protonensorten und die gefundenen Intensitäten der einzelnen Absorptionen, legten den Schluß nahe, daß es sich hier um eine Verbindung handeln mußte, bei der noch zwei Cyclopropyleinheiten des Trishomobarrelengerüstes erhalten waren , während die dritte durch Addition von zwei Chloratomen geöffnet war.

Den Protonen H_a kann aufgrund der chemischen Verschiebung das doppelte Dublett bei δ = 3.74 ppm (2 H) zugeordnet werden. Es koppelt mit den Protonen H_b , $H_{b'}$ und H_c , wobei die Kopplungskonstanten $J_{H_{ab}}$ und $J_{H_{ab'}}$ 8 bzw. 9 Hz betragen, während die Kopplungskonstante offenbar kleiner als 1 Hz ist. Der Grund dafür könnte der H_a-H_c-Diederwinkel sein, der nach Betrachtung eines Molekülmodells nahe 90°C liegt.

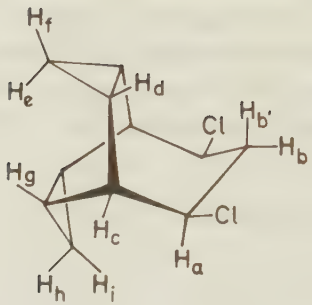


Abb. 3 : 9,11-Dichlortetracyclo[3.3.3.$0^{2,4}$.$0^{6,8}$]undecan (34)

Das Signal bei δ = 2.28 ppm (2 H) mit einem Kopplungsschema höherer Ordnung, gehört zu den Protonen H_b und $H_{b'}$. Auch durch Doppelresonanzaufnahmen konnte die Kopplungsaufspaltung nicht wesentlich vereinfacht werden. Das Signal bei δ = 2.70 ppm (2 H) muß zu den Brückenkopfprotonen H_c gehören, da sie sowohl mit den cyclopropylischen Protonen H_d und H_g aber auch, wie bereits erwähnt, mit H_a koppeln. Ihre etwas stärkere Verschiebung zu niedrigerem Feld gegenüber den Brückenkopfprotonen im Kohlenwasserstoff (10), könnte aus der Nachbarstellung zu den beiden Chloratomen resultieren.

Die Signale bei δ = 1.16 (2 H) und 0.65 ppm (2 H) müßten zu den vier Methinprotonen der beiden noch intakten Cyclopropanringe gehören, da beide Protonensorten mit den Brückenkopfprotonen H_c koppeln. Die Entscheidung, welches Signal zu welchen Protonen gehört, kann nur anhand der chemischen Verschiebung der Cyclopropylmethylenprotonen getroffen werden.

Das Signal bei δ = 0.81 ppm war im Verhältnis zu den Signalen der restlichen Dreiringprotonen am stärksten paramagnetisch verschoben,

ähnlich wie die endo-ständigen Methylenprotonen im Ausgangskohlenwasserstoff (10), die im paramagnetischen Anisotropiebereich des Nachbardreirings stehen. Es war deshalb naheliegend, dieses Signal dem Proton H_e zuzuordnen, womit auch für die übrigen Protonen die Zuordnung gelöst war. Da aufgrund der Doppelresonanzaufnahmen die Multipletts bei δ = 1.16, 0.81 und 0.46 ppm Signale benachbarter Protonen sein müssen, kann das Signal bei δ = 1.16 ppm nur zu den Protonen H_d und das bei δ = 0.46 ppm nur zum Proton H_f gehören. Für den zweiten Dreiring bleibt dann nur noch das Signal bei δ = 0.65 ppm für H_g und das sehr breite Multiplett bei δ = 0.28 bis-0.14 ppm für H_i und H_h übrig.

(10) (32) (33) (34)

(34) entstand bei einer ganzen Reihe von Umsetzungen immer nur in geringen Ausbeuten von ca. 1% gegenüber 52% Mono- und 16% Dichlorid. Sein Anteil erhöhte sich jedoch bis zu ca. 5%, wenn bei höheren Temperaturen, z.B. $-20^{\circ}C$ und nicht wie üblich $-40^{\circ}C$, photochloriert wurde. Es ist deshalb wahrscheinlich, daß aus tert.-Butylhypochlorit entstandenes elementares Chlor sich an einen Dreiring des Trishomobarrelens addierte.

2.2 Darstellung der Brückenkopfcarbonsäuren

Die Brückenkopfcarbonsäuren waren als mögliche Ausgangsverbindungen für weitere Brückenkopfderivate von erheblicher Bedeutung. Aus

ihnen könnte man nach gängigen Methoden sehr leicht Bromide oder Amine und daraus weitere interessante Derivate erhalten. Auch die tert. -Butylperester der Brückenkopfcarbonsäuren verdienten besonderes Interesse, da durch Messung ihrer Zerfallsgeschwindigkeiten Aufschluß über die Frage der Stabilisierung der Brückenkopfradikale durch α-Cyclopropylgruppen gewonnen werden könnten[47].

Auch die Carbonsäuren selbst schienen interessant genug , um Syntheseversuche zu rechtfertigen. Da das Trishomobullvalen (11) wegen seiner C_3-Symmetrie ein chirales Molekül ist, könnte auf der Stufe der Brückenkopfsäure eine Racematspaltung versucht werden. Durch Decarboxylierung der optisch aktiven Carbonsäure könnte dann der optisch aktive Kohlenwasserstoff gewonnen werden.

Trishomobarrelen (10) war in dieser Hinsicht weniger interessant ; zwar haben Brückenkopfderivate wie die Carbonsäure auch C_3-Symmetrie und sind damit chiral, doch ist der Kohlenwasserstoff (10) selbst achiral (Punktgruppe C_{3h}).

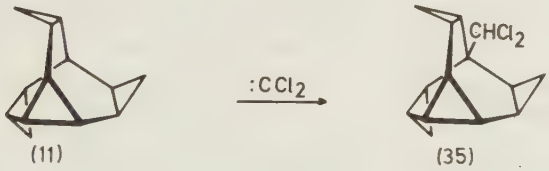
2.2.1 Darstellung der Dichlormethylderivate

Decalin und Adamantan reagieren sehr leicht mit Dichlorcarben unter Einschiebung zu den Brückenkopf-Dichlormethylderivaten. Auch die Brückenkopf-Dichlormethylderivate der Kohlenwasserstoffe(10) und (11) sollten auf diese Weise leicht zugänglich sein.

Gelänge es, diese geminalen Dichloride zu den entsprechenden Aldehyden zu hydrolysieren, so sollten in einer anschließenden Oxidation die Brückenkopfcarbonsäuren entstehen. Dies wäre eine sehr einfache Methode zur Darstellung dieser Carbonsäuren.

Bei der Umsetzung von Trishomobullvalen (11) mit Dichlorcarben

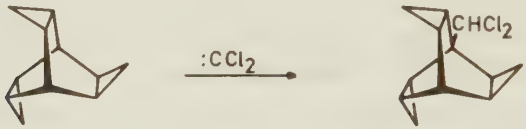
entstand in 60 proz. Ausbeute ein Produkt, das sich dünnschichtchromatographisch stark vom eingesetzten Kohlenwasserstoff unterschied. In Chloroform als Laufmittel hatte es eine viel kürzere Retentionszeit als (11) und auch das ^{1}H-NMR-Spektrum (100 Hz, CCl_4) δ = 5.79 (s, 1 H), 1.16 (s, 3 H), 1.06 (m, 3 H), 0.87 (m, 6 H), 0.65 ppm (m, 3 H) unterschied sich von dem des eingesetzten Kohlenwasserstoffs. Das Signal des Brückenkopfprotons, in (11) bei δ = 2.84 ppm fehlte vollständig, dafür tauchte bei δ = 5.79 ppm ein scharfes Singulett auf, das nur von einer $CHCl_2$-Gruppe stammen konnte. Das Massenspektrum, mit den Molekülionen m/e = 254, 256, 258 im Verhältnis 9 : 6 : 1 bestätigt endgültig, daß es sich bei dem isolierten Produkt nur um 1-Dichlormethyltrishomobullvalen (35) handelte.



(11) (35)

Die Umsetzung von Trishomobarrelen (10) erfolgte in gleicher Weise wie bei Trishomobullvalen (11). Auch hier entstand in ähnlicher Ausbeute ein kristallines Produkt, das im Dünnschichtchromatogramm eine wesentlich kürzere Retentionszeit als der Kohlenwasserstoff aufwies. Das ^{1}H-NMR-Spektrum δ = 5.62 (s, 1 H), 2.35 (q, 1 H), 0.82 (m, 3 H), 0.60 (m, 3 H), 0.48 (m, 3 H), 0.10 ppm (m, 3 H), zeigte ganz deutlich das Fehlen eines Brückenkopfprotons und statt dessen ein Signal bei δ = 5.62 ppm charakteristisch für die Dichlormethyl-Gruppierung. Auch die Isotopenverteilung der Molekülionen im Massenspektrum der Verbindung (228 : 230 : 232 wie 9 : 6 : 1)

war ein weiterer Hinweis darauf, daß bei dieser Reaktion 1-Dichlormethyltrishomobarrelen (36) entstanden war.



(10) (36)

Die Darstellung der Carbonsäuren durch Verseifung der Dichloride zu Aldehyden mit anschließender Oxydation zur Säure schlug jedoch fehl ; auch mit den verschiedensten Methoden gelang es nicht, die Dichlormethylgruppe unter alkalischen oder neutralen Bedingungen zu hydrolysieren. Eine saure Hydrolyse schied wegen der Gefahr von Umlagerungen des Gerüstes und Öffnung der Dreiringe von vornherein aus [49, 51]. So konnten diese Verbindungen weder in 50 proz. wäßrigem Äthanol, gepuffert mit Natriumformiat [52], noch in einer Suspension von Silberoxid in alkoholischer Kalilauge zum Aldehyd oder zur Carbonsäure umgesetzt werden. Auch in absolutem Methanol unter Zusatz von Silbernitrat trat keine Reaktion ein, das zu erwartende Dimethylketal entstand nicht [53].

Der Grund für diese Reaktionsträgheit liegt wohl im Neopentylcharakter der Dichloride (35) und (36) ; es ist bekannt, daß Neopentylhalogenide sich nur sehr schwer alkalisch oder neutral verseifen lassen [54].

Da diese Methode zur Darstellung der Brückenkopfcarbonsäuren nicht zum Ziel führte, mußte ein anderer Weg eingeschlagen werden.

2.2.2 Darstellung der Brückenkopfnitrile

Alkyl- und Arylhalogenide reagieren mit Kupfer(I)cyanid in Dimethylformamid zu Alkyl-bzw. Arylnitrilen [55], die dann leicht in Carbonsäuren überführt werden können. 1-Chlortrishomobullvalen (31) wurde deshalb bei 120-130°C in Dimethylformamid mit Kupfercyanid umgesetzt. In 30 proz. Ausbeute konnte eine farblose kristalline Substanz isoliert werden, deren IR-Spektrum die für Nitrile charakteristische Bande bei ν = 2225 cm^{-1} aufwies. Im NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) δ = 1.12 (m, 3H), 1.04 (m, 6H), 0.91 (m, 3H), 0.66 ppm (m, 3H), fehlte das Signal des Brückenkopfprotons und das Molekülion im Massenspektrum lag bei m/e = 197, so daß es sich bei dieser Verbindung offensichtlich um 1-Cyanotrishomobullvalen (37) handeln mußte.

(31) (37)

1-Chlortrishomobarrelen (32) lieferte mit der gleichen Methode jedoch bei einer Reaktionstemperatur von 70°C, eine farblose niedrigschmelzende Verbindung in deren NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) δ = 2.33 (q, 1H), 1.01 (m, 3H), 0.84 (m, 3H), 0.59 (m, 3H), 0.20 ppm (m, 3H), das Signal der Brückenkopfprotonen nur die Intensität eines Protons hatte. Auch zeigte das Massenspektrum bei m/e = 171 ein für das zu erwartende Nitril richtiges Molekülion, doch lag die im IR-Spektrum bei 2120 cm^{-1} gefundene Bande für eine C=N-Streckschwingung eines Nitrils zu niedrig.

Hydrolyse einer kleinen Probe dieser Verbindung führte zu einem Amin, das durch Vergleich seines IR-Spektrums mit dem von authentischen Material als 1-Aminotrishomobarrelen (45) (s. Seite 39) identifiziert werden konnte. Bei dem aus (32) und Kupfer(I)-cyanid erhaltenen Produkt mußte es sich also um des Isonitril (38) handeln.

(32) (38)

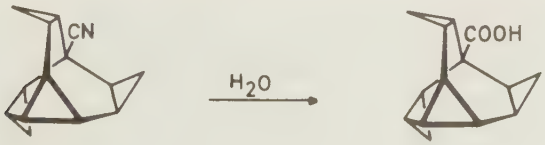
Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, daß bei der Reaktion auch des Chlorids (31) mit Kupfer(I)-cyanid zunächst das Isonitril entstand, das sich dann bei der höheren Reaktionstemperatur sofort in das Nitril umlagerte [56]. Dabei kann das Kupfer(I)-ion durchaus eine katalysierende Rolle spielen, denn eine Umlagerung des isolierten Isonitrils (38) durch einfaches Erwärmen auf 120°C konnte nicht beobachtet werden.

Ebenfalls zum Nitril (37) führte die Umsetzung von (31) mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid [57], doch konnte das Nitril (37) nicht vollständig von aus dem Lösungsmittel entstandenen Nebenprodukten befreit werden ; daher wurde dieses Verfahren nicht zur Darstellung größerer Mengen von (37) angewandt.
Kein Nitril lieferte dagegen die Reaktion von (32) mit Natriumcyanid in Hexamethylphosphorsäuretriamid als Lösungsmittel [58]. Obwohl man die Lösung 24 h auf 120°C erhitzte, konnte nur das eingesetzte Chlorid (32) zurückisoliert werden.

2.2.3 Verseifung des Brückenkopfnitrils (32)

Mit dem Nitril wurde zunächst eine alkalische Verseifung zur Brückenkopfcarbonsäure versucht. Da tertiäre Nitrile besonders schwer verseifbar sind führte man die Reaktion in Äthylenglykol bei 140°C durch [59]. Die Carbonsäure konnte jedoch nur in 30 proz. Ausbeute isoliert werden. Ein Teil des Nitrils mußte unter den Reaktionsbedingungen polymerisiert sein. Eine Verseifung in wäßrigem Äthanol erforderte sehr lange Reaktionszeiten (72 h) und lieferte die Carbonsäure ebenfalls nur in schlechter Ausbeute.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$) mit Signalen bei δ = 1.24 (m, 3H), 1.10 (m, 9H), 0.66 ppm (m, 3H) und dem Signal des Säureprotons bei δ = 8.74 ppm , das IR-Spektrum mit einer intensiven Bande bei 1695 cm^{-1} (ν -C=O) sowie das Massenspektrum (Molekülion bei m/e = 216) zeigten zwar, daß es sich um die gewünschte Verbindung (39) handeln mußte, doch war dieser Weg mit einem zu hohen Substanzverlust verbunden.



(37) (39)

Um diesen Nachteil zu vermeiden, versuchte man eine zweistufige Hydrolyse des Nitrils (37) über das Thioamid (40), die bessere Ausbeuten versprach. Dazu wurde das Nitril (37) in absolutem Äthanol, in dem eine Spur von Kalium gelöst war, mit einem Überschuß an Schwefelwasserstoff in einem Bombenrohr bei 70°C umgesetzt [60].

Es entstand eine Substanz, die beim Abkühlen auf Raumtemperatur in langen farblosen Nadeln kristallisierte. Sie hatte ein NMR-Spektrum, (100 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.26 (m, 3 H), 1.15 (m, 3 H), 1.08 (m, 3 H), 0.94 (m, 3 H), 0.62 ppm (m, 3 H), das sehr stark denen des Nitrils (37) und der Carbonsäure (39) ähnelte. Das IR-Spektrum zeigte vier N-H-Streckschwingungsbanden, von denen die bei 3250 und 3145 cm^{-1} auf assoziierte und die bei 3400 und 3350 cm^{-1} auf nicht assoziierte Thioamidgruppen hindeuten. Das Massenspektrum schließlich mit einem Molekülionenpeak bei m/e = 231 und die Elementaranalyse vervollständigten den Beweis, daß es sich bei der erhaltenen Verbindung um das Thioamid (40) handelte.

(37) (40) (39)

Ein weiterer Hinweis war die leichte Verseifbarkeit in alkalischem wäßrigen Äthanol zur gewünschten Carbonsäure (39); dabei war die Ausbeute bezogen auf Nitril (37) trotz dieses Umweges mit 73% doppelt so hoch wie bei der direkten Verseifung.

An der Carbonsäure (39), die als Racemat vorliegen mußte, sollte geprüft werden, ob eine Spaltung in die optischen Antipoden möglich war.

Dazu wurde (39) mit der optisch aktiven Base Dehydro-abetylamin [61] umgesetzt. Das ausfallende Salz ließ sich aus wäßrigem Methanol umkristallisieren; nach dreimaliger Wiederholung blieb der Schmelzpunkt konstant (Schmp. 99°C). Durch Ansäuern wurde die Säure (39)

zurückgewonnen und ihr Drehwert bei verschiedenen Wellenlängen gemessen. Da der Versuch nur mit 100 mg racemischer Säure (39) durchgeführt wurde, konnte auch nur sehr wenig Säure (ca. 10 mg) nach der Trennung zurückgewonnen werden.

Tab. 3 zeigt die gemessenen Drehwinkel bei den verschiedenen Wellenlängen und die daraus berechneten molaren Drehungen.

Tab. 3 : Drehwinkel des polarisierten Lichts der Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (37) bei verschiedenen Wellenlängen in absol. Äthanol bei 20°C (c = 0,25)

Wellenlänge λ [nm]	Drehwinkel α	Spezifische Drehung	Molare Drehung
313	0.232	9.28	20.0
364	0.170	6.80	14.7
436	0.104	4.18	9.0
546	0.058	2.32	5.0
578	0.055	2.20	4.8

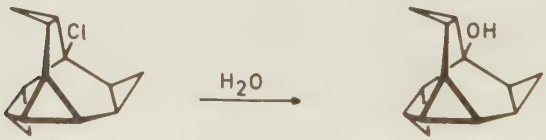
Die gefundenen Drehwerte sind überraschend klein, jedoch steigen sie zu kleineren Wellenlängen hin an. Das steht im Einklang mit der Tatsache, daß die Carboxyl-Gruppe, der einzige Chromophor des Moleküls, ein Absorptionsmaximum im UV-Bereich (280 nm) besitzt [62].

Prinzipiell scheint diese Methode zur Racematspaltung der Carbonsäure geeignet zu sein. Demnach wäre auch die Gewinnung der optischen Antipoden des Kohlenwasserstoffes (11) möglich. Jedoch sind für den optisch aktiven Kohlenwasserstoff im sichtbaren, aber auch im UV-Bereich nur kleine Drehwinkel zu erwarten, da er im UV-Spektrum kein Absorptionsmaximum hat, sondern nur eine schwache

Endabsorption bei 200 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 660$ zeigt [26b].

2.3 Darstellung der Brückenkopfalkohole

Wie bereits früher festgestellt [30], war 1-Chlortrishomobullvalen (31) gegenüber nucleophilen Reagenzien besonders reaktiv. Es hydrolysierte bereits beim Stehen an der Luft teilweise zum Brückenalkohol (41); besonders leicht ließ es sich in wasserhaltigen Lösungsmitteln in den Brückenkopfalkohol überführen [30b]. Eine im präparativen Maßstab durchgeführte Solvolyse in wäßrigem Dioxan unter Zusatz von Natriumhydroxid ergab den Alkohol (41) in 85% Ausbeute.



(31) (41)

Das NMR-Spektrum (CCl_4, 100 MHz) δ = 1.15 (m, 3H), 1.07 (m, 3H), 0.78 (m, 6H), 0.58 (m, 3H) und 1.65 ppm (s, 1H) war identisch mit dem des durch Autoxidation von (11) gewonnenen Alkohols [26b, 30].

Nach Zusatz des paramagnetischen Shift-Reagenzes $Eu(fod)_3$ [63] x) ergab der Alkohol ein ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 100 MHz), in dem alle Kopplungsaufspaltungen nahezu erster Ordnung waren. Es zeigte fünf verschiedene Multipletts entsprechend den fünf verschiedenen

x) Europium(III)-7,7-dimethyl-1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-4,6-octadionat.

Protonensorten im Molekül. In Gegenwart von 0.85 Äquivalenten Shift-Reagenz fand man folgende chemische Verschiebungen für die einzelnen Protonensorten (s. Abb. 4) :

H_a : δ = 11.10 (m, 3 H), H_b : δ = 5.87 (m, 3 H), H_c : δ = 4.01 (m, 3 H), H_d : δ = 3.15 (m, 3 H), H_e : δ = 3,25 ppm (m, 3 H) .

Für die "Flügel" -Dreiringe konnten daraus die Kopplungskonstanten zwischen den verschiedenen Protonensorten bestimmt werden (siehe Tab. 4).

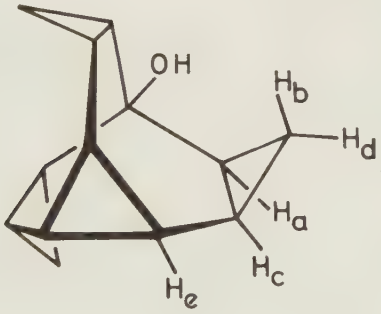


Abb. 4 : 1-Hydroxytrishomobullvalen (41)

Schwieriger war die Bestimmung der Kopplungskonstante zwischen den Protonen H_c und H_e, da die Protonen H_e im Gerüstdreiring magnetisch nicht äquivalent waren und aufgrund ihrer gleichen chemischen Verschiebung ein Kopplungsschema höherer Ordnung ergaben, das auch nicht durch Shiftreagenzien vereinfacht werden konnte. Aus dem Signal der H_c-Protonen konnte diese Kopplungskonstante auch nicht ermittelt werden, weil es unstrukturiert und sehr breit war.

Tab. 4 : H-H-Kopplungskonstanten im 1-Hydroxytrishomobullvalen (41)

H_a-H_c	H_a H_d H_c H_d	H_a H_b H_c H_b	H_b H_d
9.2	8.4	5.5	4.8

Wie die Carbonsäure (39) ist auch der Alkohol (41) chiral, was sich in diesem Fall besonders leicht mit einem optisch aktiven Shiftreagenz [63] zeigen lassen sollte.

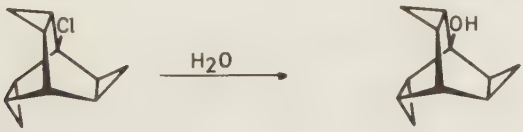
Die Signale des unter Zusatz von $Eu(tfc)_3$ [x] aufgenommenen NMR-Spektrums waren zwar auch hier zu niedrigerem Feld verschoben als beim reinen Alkohol, eine Aufspaltung der Banden jedoch, wie man sie beim Vorliegen von zwei diastereomeren Komplexen erwarten sollte, konnten nicht beobachtet werden. Lediglich eine Verbreiterung der einzelnen Linien war festzustellen, was darauf hindeutete, daß die Differenzen der chemischen Verschiebungen der beiden Komplexe kleiner sein mußte als das Auflösungsvermögen des NMR-Gerätes.

Wie das Chlorid (31) wurde auch das 1-Chlortrishomobarrelen (32) in wäßrigem Dioxan aolvolysiert ; es ergab eine weiße kristalline Verbindung, deren NMR-Spektrum (CCl_4, 100 MHz) vier Multipletts bei δ = 2.25 (1 H), 0.92 (3H), 0.56 (6 H), 0.11 (3 H) und ein Singulett bei δ = 2.19 ppm (1 H tauscht mit D_2O aus) zeigte. Das IR-Spektrum wies eine sehr starke Bande bei 3230 cm^{-1} (ν-OH) und das Massenspektrum einen Molekülionenpeak bei m/e = 162 auf. Es mußte

---

x) Tris[3-(tristrifluormethylhydroxymethylen)-d-camphorato]-europium

sich hierbei um das 1-Hydroxytrishomobarrelen (42) handeln. Die Ausbeute betrug 91 %. Am NMR-Spektrum fiel besonders auf, daß die zum substituierten Brückenkopf α-ständigen Protonen gegenüber den ß-ständigen Methinprotonen fast gar nicht verschoben waren, wie bei anderen Brückenkopfderivaten von (10) ; auch erschien das verbliebene Brückenkopfproton nicht als Quartett wie in den Spektren der anderen Brückenkopfderivate, sondern als Multiplett mit acht Linien.



(32) (42)

Bei Zusatz von 0.93 Äquivalenten Shiftreagenz $Eu(fod)_3$ erhielt man ein NMR-Spektrum (60 MHz, $CDCl_3$) mit Kopplungsaufspaltungen erster Ordnung, dessen Zuordnung wie folgt getroffen wurde :
H_a : δ = 10.02 (3 H), H_b : δ = 5.20 (3 H), H_c : δ = 3.83 (3 H), H_d : δ = 4.61 (3 H), H_e : δ = 2.66 ppm (1 H) (siehe Abb. 5).

Im Unterschied zum Spektrum des reinen Alkohols war das Signal des Brückenkopfprotons H_e ein reines Quartett. Die verschiedenen Kopplungskonstanten sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Tab. 5 : H-H-Kopplungskonstanten im 1-Hydroxytrishomobarrelen (42)

Proton	$H_a H_e$	$H_a H_e$, $H_c H_e$	$H_a H_b$, $H_c H_b$	$H_b H_e$	$H_c H_e$
J	8.6	7.4	3.8	5.9	4.6

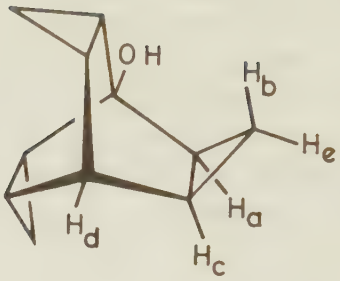
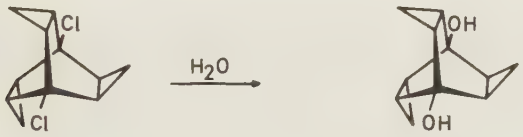


Abb. 5 : 1-Hydroxytrishomobarrelen (42)

Mit dem optisch aktiven Shiftreagenz $Eu(tfc)_3$ trat im Gegensatz zum NMR-Spektrum des Alkohols (41) eine Verdopplung aller Signale auf. Die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen zwischen den enantiotropen Protonen in Gegenwart von 0.55 Äquivalenten Shiftreagenz betrugen für H_a 0.07, H_b 0.04, H_c 0.03, H_d 0.02 und H_e 0,025 ppm. Größere Mengen an Shiftreagenz vergrößerten auch die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen. Bei einer Zugabe von 0.92 Äquivalenten betrugen die Verschiebungsunterschiede für H_a 0.09, H_b 0.04, H_c 0.03, H_d 0.025 und H_e 0.03 ppm. 1-Hydroxytrishomobarrelen (40) liegt also, wie aufgrund seiner C_3-Symmetrie zu erwarten war, ebenfalls als Racemat vor.

Entsprechend den Monochloriden (31) und (32) sollte auch das 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33) leicht zum Dialkohol verseifbar sein. (33) wurde in gleicher Weise wie die Monochloride (31) und (32) in wäßrigem Dioxan bei 60°C unter Zusatz von NaOH solvolysiert. Dabei konnte festgestellt werden, daß sich das Dichlorid (33) langsamer hydrolysieren ließ als das Monochlorid (32) [64]. Das entstandene Produkt war im Gegensatz zum eingesetzten Chlorid in Äther schwer

löslich. Das NMR-Spektrum (100 MHz, Pyridin-d^5) zeigte nur drei Signale bei δ = 1.24 (m, 3 H), 0.95 (m, 6 H) und 0.22 ppm (m, 3 H), das Singulett bei δ = 6.41 (2 H) mußte zu OH-Protonen gehören. Daß ein Alkohol vorlag, wurde auch durch das IR-Spektrum mit einer sehr starken und breiten Bande bei 3280 cm^{-1} (ν-OH) bestätigt. Das Massenspektrum schließlich, mit einem Molekülionenpeak bei m/e = 178, zeigte, daß der erwartete Alkohol 1,5-Dihydroxytrishomobarrelen (43) vorlag.



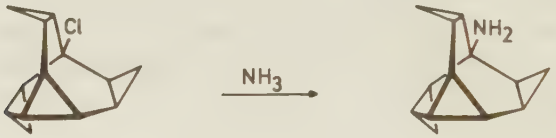
(33) (43)

2.4 Darstellung der Brückenkopfamine

Wegen der gefundenen großen Reaktivität der Monochloride (29) und (30) wurde versucht, neben der schon beschriebenen Hydrolyse eine Aminolyse mit Ammoniak durchzuführen.

Dazu wurde zunächst eine kleine Probe 1-Chlortrishomobullvalen (29) in trockenem Äther gelöst, mit der 6-10fachen Menge an flüssigem Ammoniak versetzt und in einer abgeschmolzenen Glasampulle 24 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Umsetzung ergab eine farblose wachsartige Substanz, die sich in verd. Salzsäure löste, nach der Neutralisation mit Lauge wieder ausfiel und dann mit Äther extrahiert werden konnte. Es mußte sich demnach um ein Amin handeln. Im NMR-Spektrum (CCl_4, 100 MHz) δ = 1.19 (m, 6 H), 0.92 (m, 3 H),

0.59 (d, 3 H), 0.50 (s, 3 H), 1.46 ppm (s, 2 H), verschwand das Signal bei δ = 1,46 ppm beim Ausschütteln mit D_2O und das Molekülion im Massenspektrum lag bei m/e = 187. Die neue Verbindung konnte nur 1-Aminotrishomobullvalen (44) sein. Die isolierte Ausbeute betrug 85%.



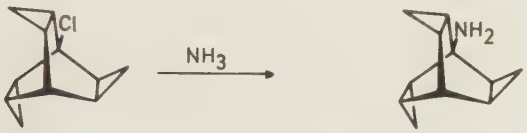
(31) (44)

Im NMR-Spektrum fiel auf, daß das Signal der zum Brückenkopf α-ständigen Protonen im Gegensatz zu den anderen Brückenkopfderivaten zu höherem Feld (δ = 0.59 ppm) als beim Kohlenwasserstoff (11) (δ = 0.84 ppm) verschoben war. Dadurch wurde das schon beim Alkohol beschriebene sehr breite Signal der α-ständigen Cyclopropyl-Methinprotonen (δ = 0.50 ppm) sichtbar.

1-Chlortrishomobarrelen (32) konnte in gleicher Weise wie (31), nur bei etwas höheren Temperaturen (40-70°C), umgesetzt werden, da es langsamer reagierte. Man konnte das Ende der Reaktion daran ablesen, daß beim Erkalten der Reaktionslösung kein Chlorid mehr auskristallisierte, sondern daß sich am Boden der Ampulle eine zweite flüssige Phase abschied.

Die entstandene farblose Substanz löste sich ebenfalls in verd. Salzsäure, um bei der Neutralisation mit Lauge wieder auszufallen, ein Beweis für das Vorhandensein einer Aminofunktion in dieser Verbindung. Das NMR-Spektrum (CCl_4, 100 MHz) δ = 2.28 (q, 1 H), 0.85 (q, 3 H), 0.51 (m, 3 H), 0.30 (m, 3 H), 0.03 (m, 3 H) und 1.20 ppm (s, 2 H, verschwindet beim Ausschütteln mit D_2O) und das Massen-

spektrum mit einem Molekülion bei m/e = 161 bewiesen, daß 1-Amino-trishomobarrelen (41) entstanden war (Ausbeute: 90%).



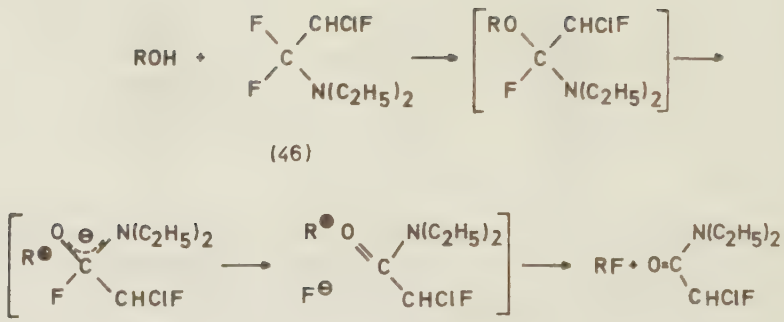
(32) (45)

Wie beim Amin (44) war auch hier das Signal der zum Brückenkopf α-ständigen Protonen im Vergleich zum Kohlenwasserstoff (10) (δ = 0.46 ppm) zu höherem Feld (δ = 0.30 ppm) verschoben.

Beim längeren Stehen von (44) und (45) in Chloroform oder CCl_4 fielen farblose wasserlösliche Kristalle aus, die wahrscheinlich Hydrochloride der Amine waren.
Die genauere Prüfung dieser Verbindungen steht noch aus.

2.5 Darstellung der Brückenkopffluoride

Alkohole liefern bei der Umsetzung mit [2-Chlor-1,1,2-trifluoräthyl]-diäthylamin (46) [65] in 60-90 proz. Ausbeute die entsprechenden Fluoride [66]. Bei offenkettigen Systemen verläuft die Reaktion nach einem S_N2-Mechanismus [66], während bei Brückenkopfalkoholen wie z.B. 1-Hydroxy bicyclo[2.2.2]octan ein Brückenkopfcarbenium-ion als Zwischenstufe postuliert werden muß. Ähnlich wie beim Mechanismus der Umsetzung von Brückenkopfalkoholen mit Thionyl-chlorid könnte diese Fluorierungsreaktion über ein Ionenpaar ablaufen.

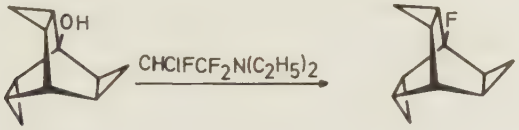


(46)

1-Hydroxytrishomobarrelen (42) wurde daraufhin in einem zehnfachen molaren Überschuß an (46) gelöst und zwei Stunden bei 70°C gehalten. Die Isolierung der Produkte erfolgte gaschromatographisch, dabei konnten zwei Verbindungen mit den relativen Retentionszeiten 1,0 und 2,2 rein erhalten werden. Nach einem NMR-Spektrum bestand der Peak mit der längeren Retentionszeit aus einem Gemisch von 1-Hydroxy- und 1-Chlortrishomobarrelen, das sich auf der verwendeten Säule (1,5m, SE 30) nicht trennen ließ.

Die Substanz mit der kürzeren Retentionszeit war ähnlich flüchtig wie der Kohlenwasserstoff (10) selber, doch roch sie sehr stechend, wenn sie einige Stunden an feuchter Luft gestanden hatte. Bei einer nochmaligen gaschromatographischen Reinigung konnte neben der eingesetzten Verbindung wiederum 1-Hydroxytrishomobarrelen (42) isoliert werden. Die massenspektrometrische Molekulargewichtsbe-

stimmung der Substanz ergab einen Wert von 164. Es lag deshalb nahe, daß es sich hier um 1-Fluortrishomobarrelen (47) handelte, das offensichtlich sehr feuchtigkeitsempfindlich war.



(42) (47)

Das NMR-Spektrum (CCl_4, 100 MHz) mit Multipletts bei δ = 2.26 (1 H), 0.99 (3 H), 0.72 (6 H), 0.20 ppm (3 H), bewies eindeutig, daß es sich um ein Brückenkopfderivat des Trishomobarrelens handeln mußte ; denn das Signal des Brückenkopfprotons bei δ = 2.26 ppm hatte nur die Intensität eines Protons. Es fiel besonders auf, daß die zum substituierten Brückenkopf α- und ß-ständigen Methinprotonen nur sehr wenig unterschiedliche chemische Verschiebungen aufwiesen, das war wahrscheinlich auch der Grund dafür, daß das Signal des verbliebenen Brückenkopfprotons nicht als Quadruplett sondern als Multiplett mit sechs Linien erschien. Die Ausbeute an Fluorid (47) betrug 40%, die an Chlorid (32) ca. 15%.

In gleicher Weise, jedoch mit einem nur fünffachen Überschuß an Fluorierungsreagenz (45), wurde auch das 1,5-Dihydroxytrishomobarrelen (43) umgesetzt.

Die gaschromatographische Trennung der Reaktionsmischung ergab drei Produkte mit den relativen Retentionszeiten 1.0, 1.9 und 3.7. Das NMR-Spektrum der Substanz mit der längsten Retentionszeit, die in 12% Ausbeute entstand, war identisch mit dem des Dichlorids (33). Das NMR-Spektrum (CCl_4, 100 MHz) hatte nur drei verschiedene

Signale , bei δ = 1.22 (m, 3 H), 0.96 (m, 6 H), 0.36 ppm (m, 3 H) und gegenüber dem Spektrum des Monofluorids fehlte das Signal des Brückenkopfprotons. Das Massenspektrum schließlich mit einem Molekülionenpeak bei m/e 182 bewies , daß es sich hier um das 1,5-Difluortrishomobarrelen (48) handelte. Die Ausbeute betrug 39%. Ein analytisches Gaschromatogramm der beiden Fluoride zeigte, daß das Difluorid (48) etwas flüchtiger war als das Monofluorid (47) . Die relative Retentionszeit auf einer 1,5 m SE 30 Säule betrug für das Difluorid 0.9 bezogen auf Monofluorid (47).

Das Produkt mit der mittleren Retentionszeit, das bei der Fluorierung von (41) entstanden war, fiel nur in sehr kleiner Menge an, die für ein NMR-Spektrum nicht ausreichte. Das Massenspektrum zeigte Molekülionenspitzen bei m/e 198 und 200 im Verhältnis 3 : 1, danach mußte es sich bei dieser Verbindung um 1-Chlor-5-fluortrishomobarrelen (49) handeln.

(43) (48) (49) (33)

Auch von anderen Autoren sind bei der Umsetzung von Alkoholen mit dem Reagenz (46) neben Fluoriden auch Chloride und Bromide gefunden worden, wenn sie die Reaktion in Gegenwart von Lithiumchlorid bzw. -bromid durchführten. Es ist denkbar, daß (46) bei höherer Temperatur mit 1-Chlor-1,2,2-trifluoräthyl-diäthylamin (50) im Gleichgewicht steht, welches dann mit einem Alkohol zu einem Chlorid reagieren könnte.

(46) (50)

Interessanterweise entsteht kein Chlorid als Nebenprodukt, wenn man die Umsetzung des Alkohols mit (46) in Tetrahydrofuran in Gegenwart eines geringen Überschusses an Pyridin durchführt [67]. Diese Arbeitsweise verspricht deshalb bessere Ausbeuten an Fluorid.

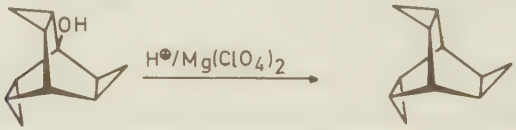
2.6 Dehydratisierung der Brückenkopfalkohole

Die sehr schnell verlaufenden Reaktionen der Brückenkopfchloride (31) und (32) zu Alkoholen und Aminen ließen eine hohe Stabilität der entsprechenden Brückenkopfkationen vermuten. In Analogie zu 2-Triasteranol, aus dem bei der Trocknung einer Pentanlösung mit Magnesiumperchlorat der Ditriasteranyläther entstand [68], lag es nahe zu prüfen, ob auf ähnliche Weise aus den Brückenkopfalkoholen (41) und (42) auch die Brückenkopfdiäther gebildet würden.

Da die Löslichkeit von (42) in Pentan sehr gering war, wurde eine ca. 5%ige ätherische Lösung von (42) mit 0,5 g Magnesiumperchlorat und einer Spur p-Toluolsulfonsäure versetzt und bei Raumtemp. stehen gelassen. Nach fünf Tagen wurde die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, um das im Äther gelöste Perchlorat zu entfernen,und anschließend dünnschichtchromatographisch getrennt.

Neben ca. 10% unumgesetzten Alkohol und vier weiteren Produkten fand man einen Kohlenwasserstoff (Ausbeute 20%),der durch Vergleich

mit authentischem Material als Trishomobarrelen (10) identifiziert werden konnte. Die übrigen vier Produkte lagen in so geringen Mengen vor, daß eine Identifizierung nicht vorgenommen werden konnte.



(42) (10)

Behandelte man eine kleine Probe des Alkohols (41) in gleicher Weise, so konnte neben fünf anderen nicht identifizierten Produkten auch Kohlenwasserstoff (11) dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden.

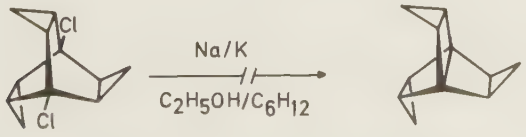
Offensichtlich war bei dieser Umsetzung wie beim Triasteranol durch Protonierung und Wasserabspaltung intermediär ein Carbeniumion entstanden, das wahrscheinlich aus sterischen Gründen nicht zum Äther weiterreagieren konnte. Es reagierte vielmehr unter Abstraktion eines Hydridions aus dem Lösungsmittel zum Kohlenwasserstoff. Sterische Hinderung bei der Synthese von Äthern wurde auch bei den Versuchen zur Darstellung von Di-tert.-Butyläther aus tert.-Butanol beobachtet. Nur findet in diesem Fall keine Hydridabstraktion statt, weil es für das entstehende tert.-Butylkation energetisch günstiger ist, durch Abspaltung eines Protons zum Isobuten zu reagieren. Gerade das ist jedoch im Trishomobarrelensystem aus Gründen der Ringspannung nicht möglich, denn die Ausbildung der Doppelbindung müßte zwischen zwei Brückenköpfen erfolgen (Bredt-Regel [69]).

2.7 Versuche zur Darstellung eines Propellans aus 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33)

Aus Brückenkopfdihalogeniden lassen sich unter bestimmten Bedingungen Propellane darstellen. So war es möglich, aus 1,5-Dibrombicyclo[3.2.1]octan mit Natrium in einer Lösung von 1,2-Dimethyloxyäthan oder Natrium-Kaliumlegierung in Äthanol/Cyclohexan das [3.2.1]Propellan zu synthetisieren [70]. Im Gegensatz dazu gelang es jedoch nicht ausgehend vom 1,4-Dibrombicyclo[2.2.2]octan in gleicher Weise das [2.2.2]Propellan zu erhalten. Bei der Umsetzung entstanden nur Bicyclo[2.2.2]octan und das Fragmentierungsprodukt 1,4-Dimethylencyclohexan [70].

Gerade diese Fragmentierungsreaktion sollte beim 1,5-Dichlortrishomobarrelen nicht so ohne weiteres eintreten, denn sie würde einen Kohlenwasserstoff mit Bicyclo[3.2.2]nonylgerüst und Doppelbindungen zu beiden Brückenköpfen ergeben.

Das Dichlorid (33) wurde daraufhin mit Natrium-Kaliumlegierung in Äthanol/Cyclohexan umgesetzt und die Reaktionsmischung nach Aufarbeitung gaschromatographisch getrennt. Als einziges Produkt konnte in 65 proz. Ausbeute ein Kohlenwasserstoff isoliert werden, dessen NMR-Spektrum mit dem des Trishomobarrelen (10) identisch war.



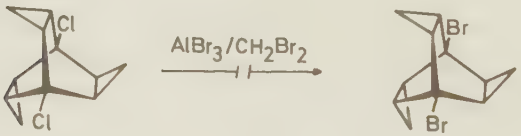
(33) (51)

Auch die Umsetzung von (32) mit Natrium in 1,2-Dimethoxyäthan führte nicht zu der gewünschten Verbindung (51). Neben unlöslichen

Polymeren konnte nur unumgesetztes Dichlorid (33) zurückisoliert werden.

Da das 1,5-Dibromtrishomobarrelen (52) für diese Reaktion besser geeignet sein sollte, wurde versucht, es aus dem Dichlorid (33) auf direktem Wege herzustellen.

Halogenkohlenwasserstoffe unterliegen in Gegenwart von Lewis-Säuren wie z. B. wasserfreien Aluminiumhalogeniden einem Halogenaustausch mit halogenhaltigen Lösungsmitteln. Auf diese Weise konnte aus 1,4-Dichlorbicyco[2.2.2]octan mit Aluminiumbromid als Katalysator in Bromoform oder Dibrommethan das entsprechende Dibromid hergestellt werden [71]. Im Falle des 1,5-Dichlortrishomobarrelens (33) gelang jedoch diese Umsetzung zum Dibromid (52) nicht, es entstand lediglich ein teerartiges braunes Polymeres. Die starke Lewissäure Aluminiumbromid hatte wahrscheinlich die Polymerisation der eingesetzten Verbindung bewirkt.



(33) (52)

III Kinetische Untersuchungen der Solvolysereaktionen

1. Grundlagen

Wie in dem vorausgehenden Kapitel beschrieben, zeichnen sich die Brückenkopfhalogenide von Trishomobullvalen und Trishomobarrelen durch eine für Brückenkopfderivate ungewöhnlich hohe Reaktivität aus. Um jedoch quantitative Vergleiche mit Reaktivitäten entsprechender Verbindungen ohne Cyclopropanringe anstellen zu können, müßte man beispielsweise die Kinetik der Solvolysereaktionen geeigneter Brückenkopfderivate messen.

Als geeignete Derivate erschienen die Brückenkopfchloride , (31) und (32), da für die Bezugssysteme ebenfalls die Chloride untersucht worden waren [3, 31]. Brückenkopfderivate können, wie bereits erwähnt, aus sterischen Gründen nur nach einem S_N1-Mechanismus reagieren. Die gemessene Solvolysereaktion sollte deshalb auch nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung verlaufen. Die Geschwindigkeit hängt also nur von der Konzentration der reagierenden Verbindung ab, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die heterolytische Spaltung der C-X-Bindung ist.

$$RX \xrightarrow{k_1} R^{\oplus} + X^{\ominus} \xrightarrow{k_2} P$$

$$k_1 \ll k_2 \quad \Longrightarrow \quad d[RX]/dt = k_1 \cdot t$$

Für den Fall, daß sich ein Carbeniumion viel langsamer bildet als es mit einem Lösungsmittelmolekül zu einem neutralen Produkt weiterreagieren kann, ist die freie Enthalpie der Aktivierung ($\Delta G^{\ddagger}$) dieses Prozesses ein Maß für die Stabilität des zwischenzeitlich ent-

stehenden Carbeniumions. Voraussetzung für diesen Rückschluß ist die Gültigkeit des Hammond-Prinzips [72], das besagt, daß der Unterschied in der freien Enthalpie eines instabilen Zwischenprodukts, hier des Carbeniumions, und des Übergangszustandes, aus dem es entsteht, sehr klein sein muß. Mit anderen Worten, die strukturellen und energetischen Eigenschaften des Übergangszustands sind dem des Zwischenprodukts sehr ähnlich.

Die von Eyring und Wynne-Jones [73] zum ersten Male angegebene Formel (I) für die thermodynamische Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt, daß auch die Geschwindigkeitskonstante k_t selbst als ein Maß für die Stabilität des Zwischenproduktes, hier des Carbeniumions, angesehen werden kann.

$$k_t = k \cdot T/h \exp[-\Delta G^{\neq}/RT] \qquad (I)$$

(In dieser Gleichung ist h : Planck-Wirkungsquantum, k : Boltzmann-Konstante, T : absolute Temperatur, R: Gaskonstante und $\Delta G^{\neq}$: freie Aktivierungsenthalpie).

Dieses gilt jedoch nicht für die nach der Arrhenius-Gleichung (II) ermittelte experimentelle Aktivierungsenergie E_{exp}. Sie ist nicht ohne weiteres als ein Maß für die Stabilisierung des Übergangszustandes anzusehen, wie ein Koeffizientenvergleich mit einer durch Gleichung (III) umgeformten Eyring-Gleichung (IV) zeigt.

$$k_t = k_o \exp[-E_{exp}/RT] \qquad (II)$$

$$\Delta H^{\neq} = E_{exp} - RT \qquad (III)$$

$$k_t = k \cdot T/h \exp[\Delta S^{\neq}/R - 1] \exp[-E_{exp}/RT] \qquad (IV)$$

Man sieht daran ganz deutlich, daß die aus der Arrhenius-Gleichung erhaltene Aktivierungsenergie nur einer Enthalpie gleichkommt, die Aktivierungsentropie jedoch im Vorfaktor k_o der Gleichung enthalten

ist. Sie kann nach Gleichung (V) aus diesem berechnet werden.

$$\Delta S^{\ddagger} = [\ln k_o - \ln k \cdot T/h - 1] R \qquad (V)$$

2. Durchführung der Messungen

Die Solvolysereaktionen der Chloride (31) und (32) wurden bei verschiedenen Temperaturen und in Lösungsmitteln verschiedener Polarität durchgeführt. Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (I) bestimmte man die experimentelle Aktivierungsenergie. Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ konnte daraus nach Gleichung (II) und (V) berechnet werden.

Aus den Solvolysegeschwindigkeiten in Lösungsmitteln verschiedener Polarität ermittelte man den m-Wert der Derivate nach der Grunwald-Winstein-Gleichung (VI) [75].

$$\log k = \log k_o + m Y \qquad (VI)$$

(Es bedeuten, k : Geschwindigkeitskonstante einer Solvolysereaktion 1. Ordnung in einem beliebigen Lösungsmittel, k_o : Geschwindigkeitskonstante im Standard-Lösungsmittel, 80% wäßr. Äthanol, Y : Maß für die Ionisierungsstärke des Lösungsmittels und m: Empfindlichkeit des Substrates gegenüber Änderung der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels).

Er ist ein Maß für die Empfindlichkeit des Substates gegenüber Änderungen von Nucleophilie und Ionisierungsstärke des Lösungsmittels, die in der Gleichung durch den Y-Wert, wiedergegeben wird.
Mit tert.-Butylchlorid, für das der m-Wert willkürlich auf eins festgelegt wurde, sind die Y-Werte für eine ganze Reihe von Lösungsmittelsystemen gemessen worden [75 b, c].

Tab. 6 : Kinetische Parameter der Solvolysereaktionen von 1-Chlortrishomovullvalen (31) und 1-Chlortrishomobarrelen (32)

Verbindung	Meth.	Lösungsmittel	Y	t [°C]	k [s^{-1}]	E_{exp} [kcal/Mol]	$\Delta H^{\#}$ [kcal/Mol]	$\Delta S^{\#}$ [cal/Mol·Grad]	m
(31)	K	80% Dioxan - H_2O + NaOAc	-0,833	15,2°	$(0{,}929 \pm 0{,}09) \cdot 10^{-1}$	16,1 ± 0,5	15,5	-9,5	1,23
				19,9°	$(1{,}29 \pm 0{,}08) \cdot 10^{-1}$				
				25,1°	$(2{,}22 \pm 0{,}14) \cdot 10^{-1}$				
				30,2°	$(3{,}78 \pm 0{,}65) \cdot 10^{-1}$				
	T	90% Dioxan - H_2O + NaOAc	-2,030	25,3°	$(6{,}84 \pm 0{,}20) \cdot 10^{-3}$				
(32)	T	80% Dioxan - H_2O + NaOH	-0,833	35,3°	$(2{,}37 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-4}$	19,1 ± 0,5	18,5	-15,26	1,10
				45,1°	$(6{,}78 \pm 0{,}20) \cdot 10^{-4}$				
				55,1°	$(1{,}55 \pm 0{,}05) \cdot 10^{-3}$				
	T	70% Dioxan - H_2O + NaOH	0,013	25,3°	$(7{,}04 \pm 0{,}14) \cdot 10^{-4}$				

K = konduktrometrisch bestimmt

T = titrimetrisch bestimmt

Die bei den kinetischen Messungen erhaltenen Resultate für (31) und (32) sind mit den aus der Literatur entnommenen Y-Werten für die verwendeten Lösungsmittel in Tabelle 6 zusammengestellt.

Als Solvolyseprodukte konnten wie bei der präparativen Hydrolyse der Chloride (31) und (32) als einzige Produkte die Brückenkopfalkohole (41) und (42) isoliert werden. Eine Umlagerung des Gerüstes der eingesetzten Chloride auf der Stufe der Carbeniumionen war deshalb auszuschließen. Aus den in Tabelle 6 aufgeführten Ergebnissen wird bereits deutlich, daß Trishomobullvalylchlorid (31) wesentlich reaktiver ist als Trishomobarrelylchlorid (32). Um die Geschwindigkeitskonstanten dieser Chloride besser mit denen der Chloride ohne Cyclopropanring vergleichen zu können, wurden sie mit Hilfe der Arrhenius- und der Grunwald-Winstein-Gleichung auf einheitliche Temperaturen und Lösungsmittelzusammensetzungen umgerechnet.

Der Fehler in den so berechneten Werten ist allerdings größer als der ursprüngliche Meßfehler der Geschwindigkeitskonstante k, denn einmal gilt die Voraussetzung der Temperaturabhängigkeit von E_{exp} nicht streng [73] und zum anderen ist der hier verwendete m-Wert relativ ungenau, da er nur aus Messungen in zwei verschiedenen Lösungsmitteln gewonnen wurde. Diese zusätzlichen Fehler dürften jedoch zusammen nicht mehr als einen Faktor 2 ausmachen und darum für die Interpretation der gefundenen Geschwindigkeitsdifferenzen in der Größenordnung von 10^8 bis 10^{11} irrelevant sein.

Die umgerechneten Ergebnisse zeigt Tabelle 7, zusammen mit den zum Teil extrapolierten Daten einiger Vergleichsverbindungen. Besonders verdeutlicht werden die unterschiedlichen Reaktivitäten durch die relativen Geschwindigkeitskonstanten, die für verschiedene Bezugssysteme in den Spalten 4 und 5 aufgeführt sind.

Tab. 7: Relative Solvolysegeschwindigkeiten und Aktivierungsparameter von (31) und (32), sowie einiger Vergleichsverbindungen

Verbindung	Lösungsmittel	k_{25} [sec^{-1}]	k_{rel}	k_{rel}	E_a [kcal/Mol]
(14)	80% EtOH - H_2O	~ $2.1 \cdot 10^{-12}$ (ber.)	1.0		
(32)	80% Dioxan - H_2O NaOH	$8.31 \cdot 10^{-5}$			
	80% EtOH - H_2O	$6.85 \cdot 10^{-4}$ (ber.)	$3.3 \cdot 10^{8}$		19.1 ± 0.5
(16)	80% EtOH - H_2O NaOAc	$6.26 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{5}$	1.0	24.3 ± 1.8
(31)	80% Dioxan - H_2O NaOAc	$2.24 \cdot 10^{-1}$			
	80% EtOH - H_2O	2.37 (ber.)	$1.1 \cdot 10^{12}$	$3.8 \cdot 10^{6}$	16.1 ± 0.8
	80% EtOH - H_2O	$9.3 \cdot 10^{-6}$	$4.4 \cdot 10^{6}$	14.8	

(Die Solvolysegeschwindigkeit von 1-Chlorbicyclo[2, 2, 2]octan ist nicht bekannt. Sie wurde aus dem Bromid (1b) und dem Unterschied der bekannten Solvolysegeschwindigkeiten von tert. -Butylchlorid und-bromid abgeschätzt).

Diese Daten zeigen eine erhebliche Reaktivitätssteigerung der Verbindungen (31) und (32) gegenüber (14) und (16). So reagiert 1-Chlortrishomobullvalen (31) $3,8 \cdot 10^{6}$ mal schneller als 1-Chlorhexahydrobullvalen (16) und 1-Chlortrishomobarrelen (32) sogar $3,3 \cdot 10^{8}$ mal

schneller als 1-Chlorbicyclo[2.2.2]octan (14).

Diese Steigerung der Reaktivität kann nur auf den Einfluß der α-Dreiringe zurückgeführt werden, die die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildeten Bückenkopf-Carbeniumionen von (31) und (32) beträchtlich stabilisieren. Es fällt besonders auf, daß die Stabilisierung des Trishomobarrelylkationen gegenüber dem Bicyclo[2.2.2]-octylkation größer sein muß als die des Trishomobullvalylkations gegenüber dem Hexahydrobullvalylkation. Der Grund dafür könnte in den unterschiedlichen Winkeln zwischen Brückenkopf-p-Orbitalachse und Dreiringebene liegen. Im Trishomobarrelensystem sollte dieser Winkel demnach kleiner sein als im Trishomobullvalensystem.

Tab. 8: Aktivierungsparameter der Brückenkopfchloride (16), (31) und (32)

Verbindung	E_{exp} [kcal/Mol]	$\Delta H^{\ddagger}_{25}$ [kcal/Mol]	$\Delta S^{\ddagger}_{25}$ [cal/Mol·Grad]
(32)	19,1 ± 0,5	18,5	-15,1
(16)	24,3±1,8	23,7	- 7,5
(31)	16,1 ± 0,8	15,5	- 9,5

Ein Vergleich der Aktivierungsparameter ist nur im Fall des Trishomobullvalylchlorids (31) und Hexahydrobullvalylchlorids (16) möglich, da für das Bicyclo[2.2.2]octylchlorid (14) die entsprechenden Werte nicht bekannt sind (Tab. 8).

Bei (16) und (31) beträgt die Differenz der experimentell ermittelten Aktivierungsenergien (ΔE_{exp}) 8.2 kcal/mol.

Den Unterschied der freien Aktivierungsenthalpien erhält man gemäß Gleichung (I) aus den Solvolysegeschwindigkeiten der Chloride (16) und (31).

$$\ln k_{(31)} / k_{(16)} = (\Delta G^{\neq}_{(16)} - \Delta G^{\neq}_{(31)}) / RT$$

Die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten um einen Faktor von $3.8 \cdot 10^6$ entspricht dann einer Differenz in den freien Aktivierungsenthalpien ($\Delta\Delta G^{\neq}$) von 9.0 kcal/mol[x].

Um etwa diesen Betrag sollte auch ein Trishomobullvalyl-Kation gegenüber einem Hexahydrobullvalyl-Kation stabilisiert sein (Hammond-Prinzip, vgl. oben).

---

x) Die Differenz zwischen diesem Wert ($\Delta\Delta G^{\neq}$) und dem der Aktivierungsenergien (ΔE_{exp}) ist sehr gering und liegt innerhalb der Fehlergrenzen für die Aktivierungsenergien. Der Grund dafür ist offensichtlich in dem geringen Unterschied der Aktivierungsentropien ($\Delta S^{\neq}$) zu suchen. In diesem Fall sollte auch E_{exp} ein Maß für die Stabilisierung des Zwischenproduktes sein.

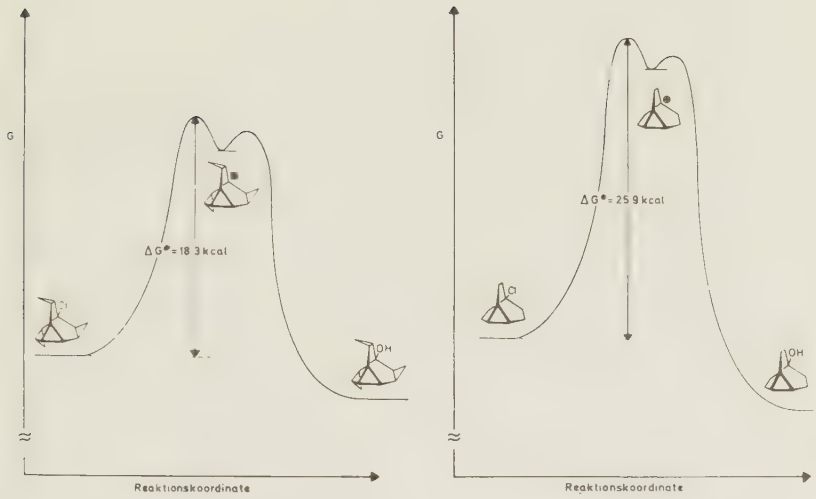


Abb. 6 : Schematisches Energieprofil der Solvolysereaktionen von Trishomobullvalylchlorid (31) und Hexahydrobullvalylchlorid (16).

Nach der gleichen Methode kann mit der extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten von (14) und der gemessenen von (32) die Stabilisierung eines Trishomobarrelyl-Carbeniumions gegenüber einem Bicyclo[2.2.2]octyl-Kation berechnet werden. Aus der Zunahme der Solvolysegeschwindigkeit von (32) um den Faktor $3.3 \cdot 10^8$ gegenüber (14) ergibt sich eine Stabilisierung von 11.6 kcal/mol.

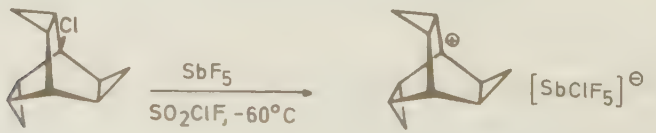
IV Darstellung der Brückenkopfcarbeniumionen [76]

1. 1-Trishomobarrelyl-Kation

Die hohe Solvolysereaktivität der Bruckenkopfchloride (31) und (32) und die daraus ableitbare außergewöhnlich große Stabilität der Brükkenkopfkationen legte nahe, die Darstellung der freien Carbeniumionen zu versuchen.

Nach der von Olah [77] eingeführten Methode sollte es möglich sein, die Brückenkopfcarbeniumionen dieser Systeme NMR-spektroskopisch nachzuweisen.

Zu diesem Zweck wurde 1-Chlortrishomobarrelen (32) in Sulfurylchlorofluorid (SO_2ClF)[x] suspendiert und bei -78° tropfenweise mit einer ebenfalls gekühlten Lösung von Antimonpentafluorid in SO_2ClF versetzt. Das 100 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum bei 60° zeigte vier Liniengruppen bei δ = 3.72 (q, 3 H), 3.47 (q, 3 H), 3.14 (q, 4 H) und 2.34 ppm (q, 3H), die aufgrund ihrer Intensitäten und chemischen Verschiebungen vom freien Carbeniumion (53) herrühren mußten.



(32) (53)

x) SO_2ClF, aber auch SO_2 und SO_2F_2 sind besonders geeignet für derartige Versuche, da sie ein sehr gutes Solvatisierungsvermögen für die entstehenden Ionen besitzen – im Gegensatz zu anderen ebenfalls gut solvatisierenden Lösungsmitteln wie Wasser, Ammoniak oder Alkoholen – aber weniger nucleophil sind. Substitutionsreaktionen bleiben deshalb weitgehend aus.

Das am stärksten zu niedrigerem Feld verschobene Protonensignal bei δ = 3,74 ppm gehört offensichtlich zu den α-ständigen Protonen H_a, das bei δ = 3,47 ppm zu den endo-ständigen Cyclopropylmethylenprotonen H_b und das bei δ = 3,14 ppm zu den ß-ständigen Methinprotonen H_c, von denen das Signal des verbliebenen Brückenkopfprotons H_e, überlagert wird. Bei höchstem Feld (δ = 2,34 ppm) schließlich erscheint das Signal der exo-ständigen Methylenprotonen H_d, die auch im Kohlenwasserstoff am stärksten abgeschirmt sind. Aus diesem Signal, einem Quartett, konnte die Kopplungskonstante zu den Protonen H_a, H_b und H_c mit 6,5 Hz abgeschätzt werden. Bei den anderen Signalen traten Kopplungsaufspaltungen höherer Ordnung auf, so daß die übrigen Kopplungskonstanten nicht bestimmt werden konnten.

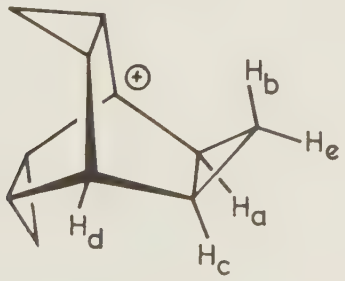


Abb. 7 : 1-Trishomobarrelyl-Kation (53)

Die Lösung der Kationе konnte ohne Veränderung des Spektrums bis auf $-10^{\circ}C$ erwärmt werden. Erst bei $0^{\circ}C$ verschwanden die Signale langsam aufgrund einsetzender Polymerisation der Substanz.

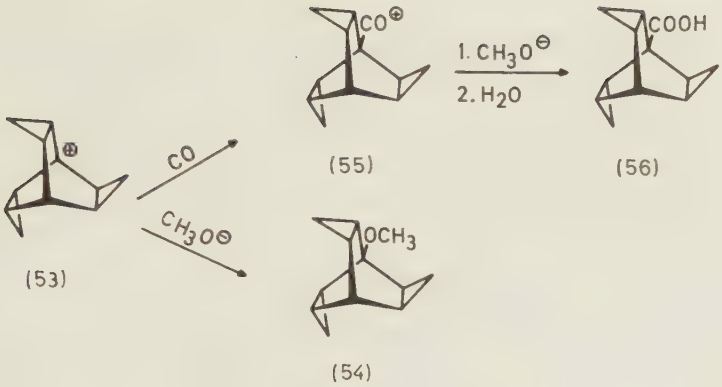
Um das Kation auch chemisch nachzuweisen, wurde es in einer SbF_5-

SO_2ClF-Lösung bei -78°C mit Kohlenmonoxid umgesetzt [78]. Dabei fiel aus der hellbraunen Lösung ein heller Niederschlag aus. Die Suspension wurde in eine auf -78°C gekühlte Natrium-methylatlösung gegeben, nach Erwärmen auf Raumtemperatur mit Wasser versetzt und kurze Zeit erwärmt.

Durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Pentan erhielt man eine farblose kristalline Substanz mit einem NMR-Spektrum (CCl_4, 100 MHz) δ = 3.29 (s, 3H), 2.24 (m, 1H), 0.88 (m, 3H), 0.57 (m, 6H) und 0.11 ppm (m, 3H) , das dem des Alkohols (42) sehr ähnlich war. Das Singulett bei δ = 3.29 ppm mit der Intensität von drei Protonen deutete auf eine Methoxyl-Gruppe hin. Der Verbindung kam demnach die Struktur des 1-Methoxytrishomobarrelens (54) zu; die isolierte Ausbeute betrug 24%.

Aus der verbliebenen Lösung konnte nach Ansäuern und Entfernen des Methanols eine zweite Substanz mit Äther extrahiert werden. Wegen der Löslichkeit in wäßr. Alkali mußte es sich hier um eine Carbonsäure handeln. Das NMR-Spektrum ($CDCl_3$, 100 MHz) δ = 9.86 (breites s, 1H) , 2.49 (q, 1H), 0.95 (m, 3H), 0.82 (m, 3H), 0.67 (m, 3H), 0.22 ppm (m, 3H) zeigte außer dem Quartett bei δ = 2.49 ppm und dem breiten Singulett bei δ = 9.86 ppm nur Signale von Cyclopropylprotonen. Das breite Singulett verschwand nach Schütteln mit D_2O und das Quartett glich in Lage und Struktur sehr den Signalen noch verbliebener Brückenkopfprotonen in anderen Brükkenkopfderivaten des Trishomobarrelens (10).

Bei der entstandenen Verbindung konnte es sich nur um Trishomobarrelyl-1-carbonsäure (56) handeln. Das Massenspektrum mit dem Molekülionenpeak bei m/e = 190 und das IR-Spektrum mit einer intensiven Bande bei 1690 cm^{-1} (ν-CO) bestätigten diese Annahme. Die isolierte Ausbeute betrug 53%.



Die Bildung der Carbonsäure (56) bei dieser Reaktion war ein sicherer Beweis dafür, daß bei der Umsetzung von 1-Chlortrishomobarrelen (32) mit SbF_5 ein Brückenkopfcarbeniumion gebildet worden war und daß das beobachtete NMR-Spektrum zu diesem nicht umgelagerten Kation (53) gehörte. Denn nur das Carbeniumion konnte mit CO zu einem Carbonylkation (55) reagiert haben, das dann nach Abfangen mit Methylat zur Carbonsäure führte.

Die Reaktion mit Kohlenmonoxid war jedoch nicht quantitativ verlaufen; denn das Austreten des Methyläthers (54) ließ auf eine Reaktion des Methylats auch mit dem Kation (53) schließen.
Die Tatsache, daß das Carbeniumion (53) bis $-10^{\circ}C$ stabil ist, beeindruckt besonders, wenn man es mit der thermischen Beständigkeit ähnlicher Brückenkopfkationen vergleicht. So konnte z. B. das Bicyclo-[2. 2. 2]octyl-Brückenkopfkation NMR-spektroskopisch selbst bei $-90^{\circ}C$ nicht nachgewiesen werden [79]; man beobachtet statt dessen das Spektrum des durch Umlagerung gebildeten Bicyclo[3. 3. 0]octylkations. Auch das Bicyclo[3. 2. 2]nonyl-Brückenkopfkation (64) ist nicht sehr beständig; es lagert sich bereits bei $-60^{\circ}C$ in Kationen anderer Struktur um [77].

2. 1-Trishomobullvalyl-Kation

Entsprechend der Solvolysereaktivitäten sollte Trishomobullvalylchlorid (31) mit Antimonpentafluorid in SO_2ClF ein mindestens ebenso stabiles Brückenkopfkation bilden wie Trishomobarrelylchlorid (32).
Die Umsetzung von (31) erfolgte analog der von (32).

Die Zuordnung des bei $-60^{\circ}C$ gemessenen NMR-Spektrums (SO_2ClF, 100 MHz) δ = 3.58 (m, 3 H), 3.18 (breites d, 6 H), 2.09 (breites s, 3 H), 1.66 ppm (s, 3 H), zu den Protonen des Kations (57) konnte aufgrund der Intensitätsverhältnisse, der chemischen Verschiebungen der Signale und mit Hilfe von Doppelresonanzaufnahmen gesichert werden.

(31) (57)

Das am stärksten zu niedrigem Feld verschobene Multiplett mußte zu den Protonen H_a gehören, das darauf folgende breite Dublett bei δ = 3.18 ppm zu den beiden Protonensorten H_b und H_c, das nächste Signal bei δ = 2.09 ppm zu den Protonen H_d und schließlich das Singulett bei δ = 1.66 ppm zu den Protonen H_e des Gerüstdreirings.

Doppelresonanzversuche ergaben, daß bei Einstrahlung der Frequenz bei δ = 2.09 ppm das Signal von H_a als Triplett mit Dacheffekt erschien und beim Multiplett der Protonen H_b und H_c eine Verschärfung

der Linien auftrat. Das Proton H_d sollte danach den Protonen H_a, H_b und H_c benachbart sein.

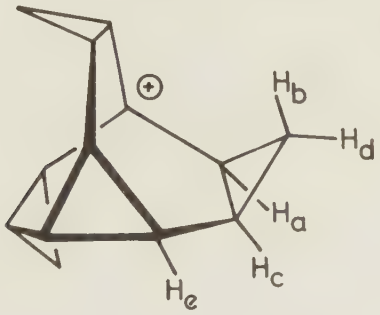
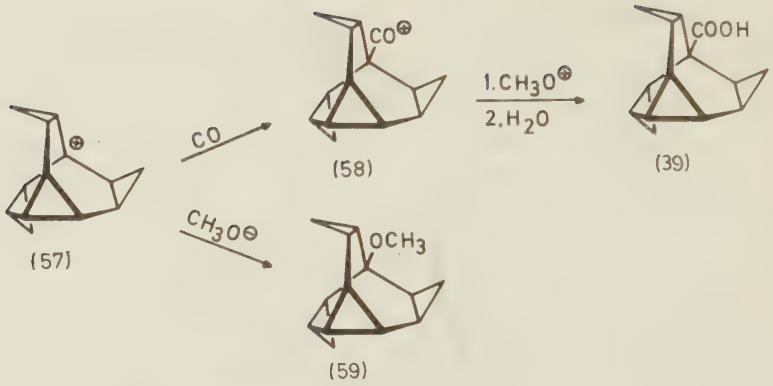


Abb. 8 : 1-Trishomobullvalyl-Kation (57)

Wie das NMR-Spektrum zeigte, war die Lösung des Carbeniumions nur bis -40°C stabil ; bei -30°C trat innerhalb weniger Minuten Polymerisation ein. Daraus kann man schließen, daß dieses Kation (57) kinetisch weniger stabil ist als das Trishomobarrelylkation (53). Offenbar kann es leichter Umlagerungs- oder Polymerisationsreaktionen eingehen als das Kation (53) .

Wie beim Carbeniumion (53) wurde auch hier versucht, das Kation (57) mit Kohlenmonoxid abzufangen. Bei der völlig analog durchgeführten Umsetzung entstand in diesem Feld jedoch vorwiegend das 1-Methoxytrishomobullvalen (59) (65% Ausbeute) und nur in rd. 9% die Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39) . Beide Verbindungen waren bereits auf anderen Wegen dargestellt worden und konnten an Hand ihrer NMR-Spektren identifiziert werden.



(57) (58) (39) (59)

Aus Untersuchungen anderer Autoren ist bekannt, daß tertiäre Oxocarbeniumionen im Gegensatz zu sekundären in Lösung sehr leicht decarbonylieren. So gehen die Oxocarbeniumionen (60) [80] und (62) [81] bevorzugt in die Carbeniumionen (62) und (63) über. Ähnliches wurde auch bei der Untersuchung von Friedel-Krafts-Acylierungen [82] mit Säurehalogeniden tertiärer Carbonsäuren, bei denen Oxocarbeniumionen als Zwischenstufen auftreten [80], beobachtet.

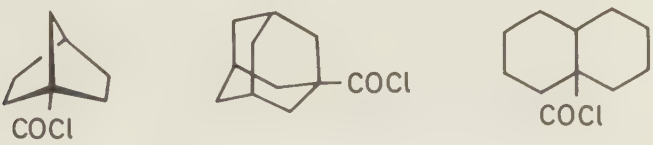
(60) (61)

$(CH_3)_3CO^{\bullet}$ $\xrightarrow{-CO}$ $(CH_3)_3C^{\bullet}$

(62) (63)

So konnte bei der Reaktion von Norbornyl-1-carbonylchlorid mit Benzol nur Acylierung und keine Alkylierung nach Kohlenmonoxid-Abspaltung beobachtet werden, während beim entsprechenden Adamantylderivat 56 Mol-% und beim Decalylderivat sogar 80 Mol-% Kohlen-

monoxid entstanden [81]. Die Abspaltung von Kohlenmonoxid aus einem Oxocarbeniumion erfolgt offenbar um so leichter, je planarer das entstehende Carbeniumion sein kann.



Mol % CO	0	56	80

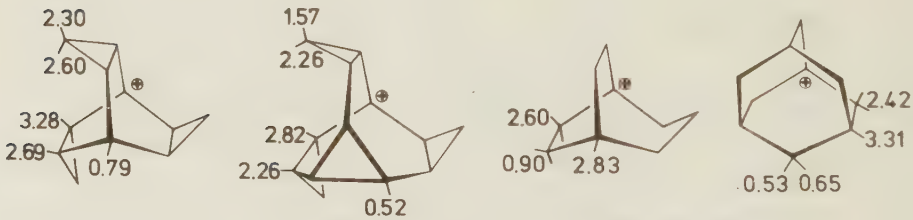
Abb. 9 : Abspaltung von Kohlenmonoxid bei der Acylierung von Benzol mit Norbornyl-, Adamantyl- und Decalyl-1-carbonylchlorid.

Überträgt man diese Befunde auf das Kation (57), so könnte der Grund für das Entstehen so geringer Mengen an Carbonsäure (39) in der größeren Stabilität des Carbeniumions (57) gegenüber dem Carbonylkation (58) liegen. Das Brückenkopf-C-Atom im Kation (57) sollte demnach nahezu planar sein. Im Gegensatz dazu ist das Trishomobarrelylkation (53) offensichtlich nicht so stabil wie das entsprechende Carbonylcarbeniumion (54). Das Brückenkopf-C-Atom sollte demnach in (53) eine mehr pyramidale Geometrie bevorzugen.

Beim Vergleich der NMR-Spektren der Kationen (53) und (57) mit den Spektren der Kohlenwasserstoffe (10) und (11) fiel besonders auf, daß die "Flügel"-Cyclopropylprotonen besonders stark paramagnetisch verschoben waren, während dieser Effekt in viel geringerem Ausmaß beim Brückenkopfproton in (53) und den Gerüst-Dreiringprotonen in

(57) auftrat.

Olah und Mitarbeiter [77] stellten bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung des Bicyclo[3.2.2]nonyl- (64) und des Adamantylkations (61) dagegen fest, daß im Vergleich zu den Spektren der Kohlenwasserstoffe die jeweils gegenüberliegenden Brückenkopfprotonen in diesen Kationen besonders stark entschirmt waren, während der Einfluß der positiven Ladung auf die chemische Verschiebung der ß-ständigen Protonen in (64) nur sehr schwach war (siehe auch Abb. 10).



(53) (57) (64) (61)

Abb. 10: Differenzen ($\Delta\delta$) zwischen den chemischen Verschiebungen der Protonen in den Brückenkopfcarbeniumionen (δ_{Kation}) (61), (64), (53) und (57) und in den entsprechenden Stammkohlenwasserstoffen (δ_{KW}). (Die $\Delta\delta$-Werte von (64) sind auf 1-Methoxybicyclo[3.2.2]nonan bezogen).

Sie erklärten diese Beobachtung mit einer Delokalisierung der positiven Ladung durch die parallel zum leeren p-Orbital des Kations angeordneten σ-Orbitale der C-C-Bindungen und einer direkten entschirmenden Wirkung des p-Orbitals auf den gegenüberliegenden Brückenkopf durch den Raum (Käfig-Effekt).

Wegen der starren Struktur der Kationen (53) und (57) ist der Abstand zwischen dem Carbeniumionenzentrum und dem gegenüberliegenden

Brückenkopf-C-Atom bzw. den Gerüstdreiring-C-Atomen wesentlich größer als in (64). Eine direkte Delokalisierung der positiven Ladung durch den Raum sollte hier weniger gut möglich sein ; trotzdem dürfte der Hauptgrund für die schwache Entschirmung der gegenüberliegenden Protonen in (53) und (57) in der schlechten Weiterleitung der Ladung durch die Cyclopropanringe liegen [83 a, c].

Die gleichmäßig starke Entschirmung aller Cyclopropylprotonen in (53) und (57) zeigte, daß andererseits die positive Ladung am Brükkenkopf die Elektronendichte im gesamten Cyclopropanring herabsetzt ; das ist gleichbedeutend mit einer Delokalisierung der positiven Ladung in die drei Cyclopropanringe. Dieser Befund steht im Einklang mit theoretischen Untersuchungen, wonach der Cyclopropanring zwar eine positive Ladung sehr gut stabilisieren kann, aber nicht in der Lage ist, Substituenteneffekte weiterzuleiten [83].

Betrachtet man das Bindungsmodell des Cyclopropans (Abb. 11), so wird dieses Verhalten verständlich.

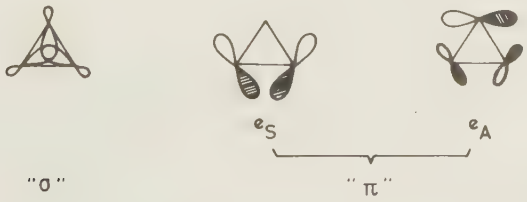


Abb. 11 : C-C-Bindungsorbitale des Cyclopropans nach Walsh[17]

Die sechs Bindungselektronen sind auf drei Molekülorbitale verteilt, von denen die beiden entarteten quasi- π -Orbitale e_S und e_A mit einem p-Orbital in Wechselwirkung treten können.

Gibt man die Koeffizienten der beiden Orbitale in der ZDO-Näherung an [x] 84)

$$e_S = \sqrt{2}\ (p_2 - p_3)$$

$$e_A = \sqrt{2/3}\ (2p_1 - p_2 - p_3)$$

und bildet eine Linearkombination des e_A- Orbitals mit dem p-Orbital eines Carbeniumion-C-Atoms, so erhält man nach einer Störungsrechnung 1. Ordnung für ein Cyclopropylcarbinylkation ein höchstes besetztes Molekülorbital (HBMO), in dem wegen der großen Koeffizienten der benachbarten C-Atome C^1 und $C^{1'}$ ($\sqrt{4/3}$ für C^1 und 1 für $C^{1'}$) eine starke Wechselwirkung auftritt [83b] (Abb. 12 A)

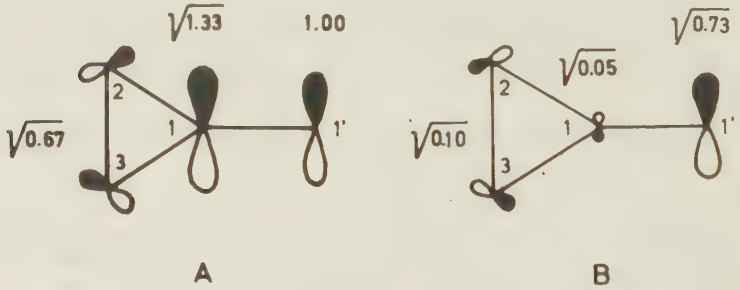


Abb. 12 : Höchstes besetztes (HBMO) und niedrigstes unbesetztes (NUMO) Molekülorbital eines Cyclopropylcarbinyl-Kations [83b]

Deshalb sollte auch die Delokalisierung einer positiven Ladung durch einen Cyclopropanring wesentlich effektiver sein als durch eine Vinylgruppe, bei der der Orbitalkoeffizient an C^1 nur $\sqrt{1/2}$ beträgt.

Auf die zusätzliche Stabilisierung eines Cyclopropylcarbinylkations durch einen Substituenten in 2-Stellung hat das HBMO jedoch keinen Einfluß; sie ist ausschließlich von dem niedrigsten unbesetzten MO

---

[x] zero differential overlap

(NUMO) abhängig. CNDO/2-Rechnungen haben ergeben, daß die Koeffizienten dieses Molekülorbitals an C^1, C^2 und C^3 sehr klein sind im Verhältnis zu denen des HBMO, so daß auch die Wechselwirkung nur mit dem p-Orbital an $C^{1'}$ sehr gering wird [83b].

Bei den Carbeniumionen (53) und (57) war aus diesem Grunde zwar eine Delokalisierung der positiven Ladung am Brückenkopf in allen "Flügel"-Cyclopropanringen sehr gut möglich ; der gegenüberliegende Brückenkopf bzw. Gerüstdreiring jedoch konnte sich als Substituent der "Flügel"-Cyclopropanringe an einer zusätzlichen Ladungsdelokalisierung nicht beteiligen.

Beim Vergleich der Spektren des Trishomobullvalylkations (53) war deutlich zu erkennen, daß die Differenzen ($\Delta\delta$) der chemischen Verschiebungen zu den jeweiligen Kohlenwasserstoffen bei (57) geringer waren als bei (53) (siehe Abb. 10). Das könnte auf eine etwas geringere Ladungsdelokalisierung in diesem Kation zurückzuführen sein und wäre auch konsistent mit den gefundenen unterschiedlichen Beschleunigungsfaktoren der Solvolysegeschwindigkeiten.

3. 1,5-Trishomobarrelyl-Dikation

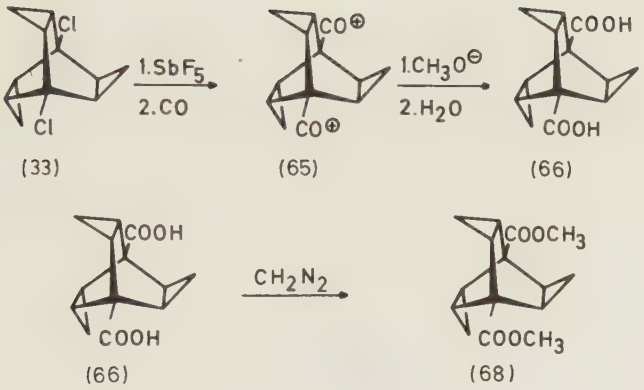
Die außergewöhnliche Stabilität des Trishomobarrelylkations (53) legte den Versuch nahe, auch das 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33) mit SbF_5 in SO_2ClF zu einem Dikation umzusetzen.
Die Reaktion ergab eine klare Lösung, deren NMR-Spektrum (SO_2ClF, 100 MHz) bei -60°C nur drei Liniengruppen bei δ = 3.75 (t, 6 H) ; 3.41 (q, 3 H) und 2.55 ppm (q, 3 H) zeigte. Doppelresonanzexperimente ergaben, daß beim Einstrahlen der Frequenz bei δ = 2.55 ppm aus dem Quartett bei δ = 3.41 ppm ein Triplett und aus

dem Triplett bei δ = 3,75 ppm ein Dublett wurde.

Die Kopplungskonstanten zwischen allen drei Protonensorten betrugen rd. 6,5 Hz. Nach den chemischen Verschiebungen der Signale, die ähnlich denjenigen des Monokations (53) waren,und nach deren Intensitätsverhältnis (6 : 3 : 3) war dieses Spektrum mit dem Vorliegen des Trishomobarrelyldikations (69) vereinbar. Die thermische Stabilität war erstaunlich hoch, denn die Probe konnte bis auf $0^{o}C$ erwärmt werden, ohne daß eine merkliche Änderung im ^{1}H-NMR-Spektrum eintrat.

Beim Einleiten von Kohlenmonoxid in die Lösung, fiel schon nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus. Nach analoger Aufarbeitung,wie bei den Monokationen,konnte in 74% Ausbeute eine Carbonsäure isoliert werden, deren NMR-Spektrum (DMSO-d^{6}, 100 MHz) nur drei Signale aufwies und zwar bei δ = 11,75 (sehr breites s, 1 H), 0,49 (m, 9 H), 0,16 ppm (m, 3 H), von denen das Singulett bei δ = 11,75 ppm nach Schütteln mit D_2O verschwand. Ein Signal von Brückkopfprotonen war nicht vorhanden und die anderen Multipletts lagen alle im Absorptionsbereich von Cyclopropylprotonen. Durch Veresterung der Carbonsäure mit Diazomethan entstand eine farblose kristalline Substanz, die nach den Intensitäten ihrer Signale im NMR-Spektrum δ = 3,67 (s, 6 H), 0,98 (m, 3 H), 0,89 (m, 6 H), 0,25 ppm (m, 3 H) zwei Estermethylgruppen enthielt. Bei der isolierten Carbonsäure konnte es sich daher nur um die Trishomobarrelyl-1,5-dicarbonsäure (66) bzw. bei dem Ester um den entsprechenden Dimethylester (68) handeln.

Ein als Nebenprodukt in weniger als 5% Ausbeute isolierter Methyläther war nicht der erwartete Dimethyläther (67) sondern nach Ausweis des NMR-Spektrums der Monomethyläther (54). Er war wahrscheinlich aus einer geringen Verunreinigung von Monochlorid (32) in dem eingesetzten Dichlorid (33) entstanden.



Diese chemischen Abfangversuche sprachen wie das beobachtete ^{1}H-NMR-Spektrum für die Bildung des Diaktions (69) aus dem Dichlorid (33). Zur Sicherstellung dieses Befundes wurden jedoch die ^{13}C-NMR-Spektren des Mono-(53) und des Dikations (69) aufgenommen.

Das Spektrum des Monokations (53) zeigte bei -70^{o}C fünf Signale bei δ = 290.50, 83.25, 48.46, 38.58, und 17.38 ppm bezogen auf TMS. Anhand des "off resonance"-entkoppelten Spektrums konnten die Peaks bei δ = 83.25, 48.46 und 38.58 ppm tertiären C-Atomen und der Peak bei δ = 17.38 ppm einem sekundären C-Atom zugeordnet werden. Das Signal bei 290.50 ppm zeigte keine Aufspaltung. Wegen seiner großen chemischen Verschiebung zu niedrigem Feld und dem Fehlen einer ^{13}C-H-Kopplung konnte es sich bei diesem Signal nur um das des Carbeniumion-Kohlenstoffs handeln.

Die Zuordnung der restlichen Signale war aufgrund ihrer chemischen Verschiebung möglich. Bei den tertiären Kohlenstoffen wurde das am stärksten zu niedrigem Feld verschobene Signal bei δ = 83.25 ppm den zum Carbeniumion-Kohlenstoff α-ständigen Kohlenstoffen C_a, das bei δ = 48.46 ppm den ß-ständigen C_c und das wesentlich intensitäts-

schwächere[x)] bei δ = 38.58 dem Brückenkopfkohlenstoff C_d zugeordnet. Für das Signal bei δ = 17.38 ppm kamen ohnehin nur die sekundären Kohlenstoffe C_b in Frage.

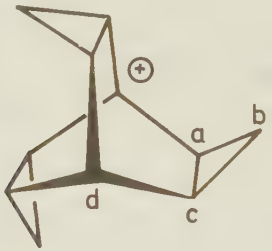


Abb. 13 : Chemische Verschiebungen der Signale im ^{13}C-Spektrum des Trishomobarrelylkations (53)

Das ^{13}C-NMR-Spektrum bestätigte zusätzlich das Vorliegen des 1-Trishomobullvalylkations (53). Für die Lösung von 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33) und SbF_5 in SO_2ClF erhielt man kein so eindeutiges ^{13}C-NMR-Spektrum.

Es traten acht Peaks bei δ = 75.74, 66.72, 65.23, 55.69, 44.70, 40.71, 14.09 und 13.35 ppm auf, obwohl für ein Dikation in diesem Bereich nur zwei zu erwarten gewesen wären.

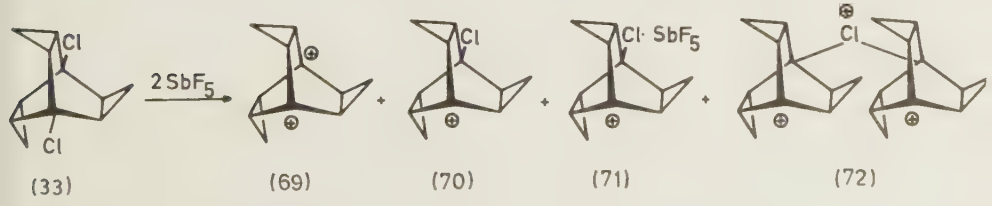
---

x) Die Intensitäten der Banden im protonenentkoppelten ^{13}C-NMR-Spektrum sind nicht unbedingt den Zahlen äquivalenter C-Atome proportional. Wegen des Auftretens eines "Nuclear Overhauser-Effekts" [85] hängt ihre Intensität stark von der Zahl der H-Atome ab, die an das entsprechende C-Atom gebunden sind.

Das " off resonance " -entkoppelte Spektrum zeigte, daß alle Signale außer denjenigen bei δ = 55.68, 14.09 und 13.35 ppm tertiären C-Atomen zuzuordnen waren. Die Signale bei δ = 14.09 und 13.35 ppm gehörten zu sekundären C-Atomen, während das bei 55.86 ppm keine Kopplungsaufspaltung zeigte, also zu einem halogensubstituierten tertiären Kohlenstoff gehören mußte. Dieses Signal verschwand bei Temperaturerhöhung von -70°C auf -10°C und tauchte bei abermaligem Abkühlen wieder auf. Anstelle dieses Signales wurde beim Erwärmen bei δ = 42.43 ppm ein neues sichtbar, das beim Abkühlen bis auf einen kleinen Restpeak wieder verschwand. Ob dieser neue Peak zu einem protonentragenden C-Atom gehörte oder nicht, konnte leider nicht ermittelt werden, da ein " off resonance " -entkoppeltes Spektrum bei dieser Temperatur aus Zeitgründen bisher nicht gemessen wurde.

Eine Temperaturabhängigkeit des Spektrums äußerte sich darüberhinaus in Intensitätsänderungen der anderen Signale. So nahm bei Temperaturerhöhung die Intensität der Peaks bei δ = 40.72, 14.03, und 13.35 ppm relativ zu denjenigen der anderen Banden zu.

Aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum mußte danach der Schluß gezogen werden, daß nicht nur das Dikation (69) sondern mindestens zwei oder gar drei andere Spezies mit (69) im Gleichgewicht vorlagen. Bei diesen bisher nicht eindeutig charakterisierten Kationen könnte es sich um ein 5-Chlortrishomobarrelylkation (70) und einen Monochlor-monokation-SbF_5-Komplex (71) handeln. Aber auch die Anwesenheit eines Ditrishomobarrelylchloroniumtrikations der Struktur (72) wäre denkbar [86].

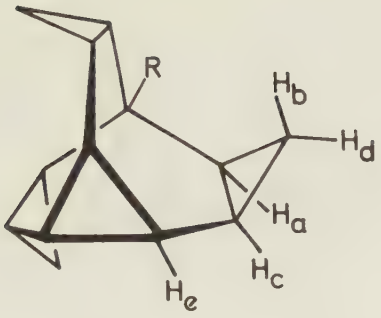


(33) (69) (70) (71) (72)

Eine Zuordnung der verschiedenen Signale war bisher nicht möglich, da keine Anhaltswerte vergleichbarer Verbindungen verfügbar sind.

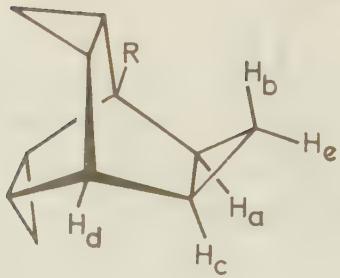
Aus den Abfangreaktionen mit Kohlenmonoxid kann auch kein Rückschluß auf die Art des vorliegenden Kationengemisches gezogen werden ; denn das zur Dicarbonsäure (66) führende Dicarbonylcarbeniumion (65) kann sich sowohl aus dem Dikation (69) als auch aus dem Monochlorkation (70) bilden. Im zweiten Fall führt die Reaktion mit Kohlenmonoxid zum Monochlormonocarbonylkation (73), das dann über das Monocarbonyldikation (74) mit weiterem Kohlenmonoxid zum Dicarbonylkation (65) reagieren kann.

(70) (73) (74) (65)



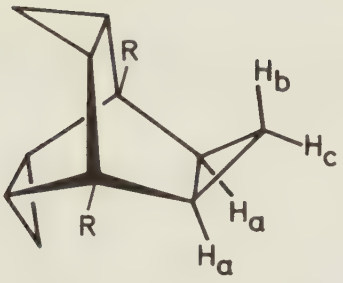
Tab. 9 : ^{1}H-NMR-spektroskopische Daten der Trishomobullvalyl-1-Derivate

Nr.	R	H_a(3)	H_b(3)	H_c(3)	H_d(3)	H_e(3)	H_R	Lösungsmittel
(11)	-H	0.84(m)	0.97(m)	0.76(m)	0.53(m)	1.15 m	2.81(q)	CCl_4/C_6H_6
(31)	-Cl	1.32(m)	1.29(m)	0.98(m)	0.73(m)	1.08(m)	---	CCl_4/C_5H_6
(35)	$-CHCl_2$	0.87(m)	1.06(m)	0.87(m)	0.65(m)	1.16(s)	5.79(s)	CCl_4/C_6H_6
(37)	-CN	1.04(n)	0.51(m)	0.91(m)	0.66(m)	1.12(m)	---	CCl_4/C_6H_6
(39)	-COOH	1.10(m)	1.10(m)	1.10(m)	0.66(m)	1.24(n)	8.74(s)	$CDCl_3/CH_2Cl_2$
(40)	$-CSNH_2$	1.08(m)	1.15(m)	0.94(m)	0.62(m)	1.26(m)		$CDCl_3/CH_2Cl_2$
(41)	-OH	0.78(m)	1.15(m)	0.78(m)	0.50(m)	1.07(n)	1.65(s)	CCl_4/C_6H_6
(44)	$-NH_2$	0.59(d)	1.19(m)	0.92(m)	0.50(s)	1,19(m)	1.46(s)	CCl_4/C_6H_6
(55)	$-O-CH_3$	0.89(m)	1.09(m)	0.89(m)	0.61(m)	1.09(m)	3.32(s)	CCl_4/C_6H_6



Tab.10 : ^{1}H-NMR-spektroskopische Daten der Trishomobarrelyl--1-Derivate

Nr.	R	H_a(3)	H_b(3)	H_c(3)	H_d(3)	H_e(3)	H_R	Lösungsmittel
(32)	-Cl	0.92(m)	1.08(m)	0.57(m)	2.26(q)	0.19(m)	--	CCl_4/C_6H_6
(36)	$-CHCl_2$	0.60(m)	0.82(m)	0.84(m)	2.35(q)	0.10(m)	5.62(s)	CCl_4/C_6H_6
(38)	-NC	0.84(m)	1.01(m)	0.59(m)	2.33(q)	0.20(m)	--	CCl_4/C_6H_6
(42)	-OH	0.56(m)	0.92(m)	0.56(m)	2.25(m)	0.11(m)	2.19(s)	CCl_4/C_6H_6
(45)	$-NH_2$	0.30(q)	0.85(m)	0.51(m)	2.28(q)	0.03(m)	1.20(s)	CCl_4/C_6H_6
(47)	-F	0.72(m)	0.99(m)	0.72(m)	2.26(m)	0.20(m)	--	CCl_4/C_6H_6
(54)	$-OCH_3$	0.57(m)	0.88(m)	0.57(m)	2.24(m)	0.11(m)	3.29	CCl_4/C_6H_6
(56)	-COOH	0.82(m)	0.95(m)	0.67(m)	2.49(q)	0.22(m)	9.86(s)	$CDCl_3/CH_2H_2$



Tab. 11 : ^{1}H-NMR-spektroskopische Daten der Trishomobarrelyl--1,5-Derivate

Nr.	R	H_a(6)	H_b(3)	H_c(3)	H_R	Lösungsmittel
(10)	-H	0.46 (m)	0.87 (m)	0.04 (m)	2.35 (m)	CCl_4/C_6H_6
(33)	-Cl	1.03 (m)	1.27 (m)	0.37 (q)	--	CCl_4/C_6H_6
(43)	-OH	0.95 (m)	1.24 (m)	0.22 (m)	6.41 (s)	Py-d^5/C_6H_6
(48)	-F	0.96 (m)	1.22 (m)	0.36 (q)	--	CCl_4/C_6H_6
(66)	-COOH	0.49 (m)	0.49 (m)	-0.16(m)	11.75 (s)	DMSO-d^6/CH_2Cl_2
(68)	$-COOCH_3$	0.89 (m)	0.98 (m)	0.25 (m)	3.67 (s)	CCl_4/C_6H_6

V Struktur untersuchungen mit Hilfe der Elektronenbeugungs-Methode

Die kinetischen Untersuchungen der Solvolysereaktionen und die ^{1}H-NMR-Spektren der freien Carbeniumionen zeigen deutlich, daß die α-Cyclopropylgruppen einen erheblichen Einfluß auf die Stabilität der Brückenkopfkationen des Trishomobarrelyl- und des Trishomobullvalylsystems ausüben. Doch ist eine Erklärung der Unterschiede in den Reaktivitäten ohne eine genaue Kenntnis der Strukturen auf Vermutungen gestützt. So reagiert zwar das Trishomobullvalylchlorid (31) $2.6 \cdot 10^3$ mal schneller als Trishomobarrelylchlorid (32); der Reaktionsunterschied zu dem jeweiligen Bezugssystem ohne Cyclopropanringe ist jedoch bei (32) 100 mal größer als bei (31). Da in beiden Systemen je drei α-Cyclopropanringe einem Brückenkopf in sehr ähnlicher Weise benachbart sind, sollte eigentlich kein so großer Unterschied in ihren Solvolysereaktivitäten zu erwarten sein. Die Experimente beweisen jedoch das Gegenteil und es ist anzunehmen, daß die strukturellen Unterschiede doch groß genug sind, um die Reaktivität der Brükkenkopfderivate derart zu beeinflussen.

Zur Erklärung dieser Reaktivitäten wäre deshalb eine Strukturbestimmung an den freien Carbeniumionen (53) und (57), beispielsweise in der Form ihrer Hexafluoroantimonate, am besten geeignet. Da jedoch der Darstellung und Strukturuntersuchung solcher Salze große experimentelle Schwierigkeiten entgegenstehen, war es naheliegend, auf die viel einfacher zugänglichen Kohlenwasserstoffe (10) und (11) zurückzugreifen.

Eine Strukturbestimmung der Kohlenwasserstoffe Trishomobullvalen (11) und Trishomobarrelen (10) sollte die für die Reaktivität der Chloride wichtigen Parameter wie Brückenkopf-C-C-C-Winkel und Winkel zwischen Dreiringebene und Molekülachse

liefern ; anhand dieser Parameter sollte dann eine Erklärung der unterschiedlichen Brückenkopfreaktivitäten der beiden Systeme möglich sein.

Da beide Kohlenwasserstoffe eine wachsartige Konsistenz haben, erschien die Darstellung von Ein-Kristallen, wie sie bei einer Röntgenstrukturanalyse benötigt werden, sehr schwierig. Jedoch besitzen beide Verbindungen einen verhältnismäßig hohen Dampfdruck, so daß sich zur Strukturbestimmung die Elektronenbeugungs-Methoden in der Gasphase anbot.

1. Grundlagen

Bevor auf die Bestimmung der Strukturparameter genauer eingegangen wird, sollen ganz kurz die wichtigsten Gleichungen und Definitionen aufgeführt werden, anhand derer die Strukturbestimmung vorgenommen wurde.

Die Intensität gestreuter Elektronen ist eine Funktion des Streuwinkels ϑ und wird durch die Gleichung (VII) wiedergegeben [87].

$$I_{th}(s) = \frac{k}{s^4} \sum_{i,j} [(Z_i - F_i)^2 + Si] + \sum_{i,j} [(Z_i - F_i)(Z_j - F_j \frac{\text{in} R_{ij} s}{R_{ij} s}] \quad \text{(VII)}$$

Die einzelnen Größen haben folgende Bedeutung :

s	=	$(4\pi / \lambda) \sin \vartheta$
λ	=	Wellenlänge der Elektronen
ϑ	=	"Bragg'scher" Winkel
K	=	eine Konstante bei konstanter Elektronengeschwindigkeit
Z_i	=	Ordnungszahl des i-ten Atoms
F_i	=	Streufaktor des i-ten Atoms
S_i	=	Faktor der inkohärenten Streuung des i-ten Atoms
R_{ij}	=	Abstand des i-ten vom j-ten Atom.

Dieser Ausdruck für die theoretische Intensität setzt sich aus zwei Termen zusammen :

$$I_{th}(s) = I_b(s) + I_m(s)$$

$I_b(s)$ gibt die sogenannte Untergrundstreuung wieder, verursacht durch atomare und inkohärente Streuung, während $I_m(s)$, die molekulare Streuung, Informationen über die Molekülparameter liefert. Da jeder Atomabstand durch eine Sinusfunktion wiedergegeben wird, erhält man bei einem Molekül mit n Atomen und n(n-1) Atomabständen als molekulare Streuung eine Überlagerung von n(n-1) Sinusfunktionen. Gleichung(VII) gilt jedoch in dieser Form nur, wenn das Molekül starr ist und der Streuprozess ohne Phasenverschiebung abläuft.

Die Phasenverschiebung ist jedoch gemäß der ersten Born'schen Näherung vernachlässigbar klein, wenn das Molekül nur leichte Atome enthält, die sich auch in ihrer Kernladungszahl nicht sehr stark unterscheiden. $Z_i - Z_j \approx 10$ gilt dabei als Anhaltswert, bis zu dem keine Korrektur in Bezug auf die Phasenverschiebung nötig ist.

Jedoch ist die erste Voraussetzung, daß man es mit einem starren Molekül zu tun hat, in keinem Fall gegeben ; denn die Atome im Molekülverband unterliegen immer thermischen Schwingungen, die auch Auswirkungen auf die Intensitätsverteilung gestreuter Elektronen haben.
Das führt zu Gleichung (VIII) für die molekulare Intensität $I_m(s)$:

$$I_m(s) = \frac{k}{s^4} \sum_{i,j} (Z_i - F_i(s))(Z_i - F_j(s)) \exp(-\frac{1}{2} U_{ij}^2 s^2) \frac{\sin R_{ij} b s}{R_{ij} b s} \quad \text{(VIII)}$$

U_{ij} wird als mittlere Schwingungsamplitude bezeichnet und ist durch Gleichung (IX) definiert :

$$U_{ij} = (R_{ij} - R_{ij}^{b})^2 \qquad (IX)$$

Darin ist R_{ij}^{b} der Gleichgewichtsabstand und R_{ij} der momentane Abstand zwischen dem Atom "i" und dem Atom "j".

Durch Multiplikation mit einer Modifikationsfunktion $\varphi(s)$ (Gleichung (X) erhält man eine modifizierte Intensität I'_m

$$\varphi(s) = [(Z_m - F_m(s)) \cdot (Z_n - F_n(s))]^{-1} \qquad (X)$$

Sie ist in Gleichung (XI) wiedergegeben [87, 88]

$$I'_m(s) = \frac{k}{s^4} \sum_{ij} \frac{n_{ij} Z_i Z_j}{R_{ij}} \cdot \frac{(1-F_i(s)/Z_i)(1-F_j(s)/Z_j)}{(1-F_m(s)/Z_m)(1-F_n(s)/Z_n)} \sin(R_{ij}s) \cdot \exp(\tfrac{1}{2} U_{ij} s^2) \qquad (XI)$$

Der Quotient in dieser Formel wird auch als Streufunktion $g(s)$ [89] bezeichnet und ist für Atome gleicher Art eine Konstante, für verschiedenartige eine Funktion von s.

Eine Fourier-Transformation der molekularen Intensität $I'_m(s)$ führt zu der sogenannten Radialverteilungskurve (abgekürzt R.-V.-Kurve), in der jeder zwischenatomare Abstand R_{ij} in einem Molekül einer Gauß-Funktion entspricht. Die R.V.-Kurve für ein Molekül mit n Atomen ist eine Überlagerung von n(n-1) den Abständen entsprechenden Gauß-Kurven, deren Maxima jeweils bei $r = R_{ij}$ liegen.

$$\sigma(r)/r = \text{const.} \int_{s=o}^{\infty} I'_m(s) \sin(rs)\, ds \qquad (XII)$$

Die Form der Gauß-Peaks wird durch die Schwingungsamplituden U_{ij} und die Art der Streufaktoren g(s) bestimmt. Bei gleichartigen Atomen $Z_i = Z_j$ ist, wie bereits erwähnt, g(s) konstant und die Halbwertsbreite der Peaks nur von den Schwingungsamplitu-

den abhängig.

2. Gewinnung und Auswertung der Meßdaten

2.1 Trishomobullvalen (11)

Alle Elektronenbeugungs-Aufnahmen wurden im Chemischen Institut der Universität Oslo ausgeführt und mit den dort vorhandenen Computerprogrammen ausgewertet.

Das Trishomobullvalen wurde mit dem alten Osloer Apparat [87a, 90] gemessen und je fünf Platten bei zwei verschiedenen Platten-Streudüsen-Abständen, 48 und 19 cm, aufgenommen, unter Verwendung eines s^3-Sektors zur Abschwächung der Schwärzung im Bereich kleiner Streuwinkel. Die Übertragung der Schwärzungsintensitäten auf den Platten in Zahlwerte erfolgte mit Hilfe eines Mikrophotometers. Die Werte der linken und rechten Seite jeder Platte wurden gemittelt und nach Schwärzungs-, Sektor- und Abbildungskorrektur die Intensitäten aller Platten mit einer Modifikationsfunktion (X) multipliziert. Von den so erhaltenen Teilkurven mußte man nun die Untergrundstreuung empirisch subtrahieren, um experimentelle Intensitätskurven zu erhalten, die einer durch Gleichung (XI) beschriebenen theoretischen Intensitätskurve entsprechen (Abb. 15).

Die Kurven, die man bei gleichem Streudüsen-Platten-Abstand in den Grenzen $s = 1.50$ und $19.00\ \text{Å}^{-1}$ für die 48 cm-Kurven und $s = 7.00$ und $42.00\ \text{Å}^{-1}$ für die 10 cm-Kurven erhielt, wurden nun gemittelt und die Standardabweichungen der Einzelkurven von der mittleren berechnet [91]. Durch Zusammenfügen der vorher normierten Mittelkurven erhielt man eine Gesamtkurve in den Grenzen $s = 1.50$ und $42.00\ \text{Å}^{-1}$.

Eine Fourier-Transformation dieser Kurve ist nicht so ohne weiteres möglich, da Daten für die Bereiche $S = 0$ bis 1.50 und 42.00

bis $\overset{o}{A}^{-1}$ fehlten. Um das Fehlen der Werte im Bereich s 42.00 $\overset{o}{A}^{-1}$ zu kompensieren, multipliziert man Gleichung(XII) mit einer Dämpfungsfunktion $\psi(s)$ (Gleichung(XIII)), so daß die Intensitätsdaten in diesem Bereich vernachlässigbar klein werden.

$$\psi(s) = \exp(-k s^2) \qquad \text{(XIII)}$$

Der fehlende innere Teil der Intensitätskurve von s = 0 bis 1.50 $\overset{o}{A}^{-1}$ führt bei der Fourier-Transformation zu einer experimentellen Kurve, deren Nullinie nach unten durchgebogen ist. Man berechnet daher aus vorläufigen Molekülparametern eine theoretische Intensitätskurve für diesen Bereich, addiert diesen Teil zu der experimentellen Intensitätskurve, Fourier transformiert erneut nach Gleichung(XIV) und erhält die experimentelle R.-V.-Kurve.

$$\sigma(r)/r = \text{const.} \sum_{S=0}^{Smax} I'_m(s)_{exp} \exp(.k s^2) \cdot \sin(s r) \Delta s \qquad \text{(XIV)}$$

Die für das Trishomobullvalen auf diese Weise erhaltene Kurve (siehe Abb. 16) zeigte sieben verhältnismäßig scharfe Peaks, von denen die ersten beiden, bei r = 1.1 und 1.5 $\overset{o}{A}$ den C-H- und C-C-Bindungsabständen zuzuordnen waren. Es folgten bei 2.2 $\overset{o}{A}$ C···H-Abstände und bei 2.6 $\overset{o}{A}$ C···C-Abstände über zwei Bindungen, während die restlichen Peaks bei 3.2, 3.8 und 4.2 $\overset{o}{A}$ zu Atomabständen über zwei, drei und vier Bindungen gehörten. Die verhältnismäßig scharfen Peaks der großen Atomabstände sind charakteristisch für eine starre Konformation des Moleküls, bei flexibleren Systemen sind sie meist stark "verschmiert" und nur andeutungsweise zu erkennen.

Genaue Strukturparameter konnten wegen der großen Anzahl von 29 Atomen im Molekül trotz der C_3-Symmetrie aus der experimen-

tellen R. -V. -Kurve nicht ermittelt werden. Lediglich die Mittelwerte der C-H- und der C-C-Abstände ließen sich direkt entnehmen. Die Strukturbestimmung erfolgte deshalb, wie bei größeren Molekülen üblich, auf indirektem Wege.

Dazu wurde ein Molekülmodell unter folgenden Annahmen konstruiert :

1. Das Molekül besitzt eine dreizählige Symmetrieachse
2. Alle C-H-Bindungsabstände sind gleich groß
3. Die " Flügel" -Cyclopropanringe bilden gleichseitige Dreiecke.
4. Es gibt nur zwei Arten von C-C-Bindungsabständen, cyclopropylische und nicht-cyclopropylische.

Im Molekülmodell konnten die Koordinaten aller Atome des Moleküls durch fünfzehn unabhängige Parameter ausgedrückt werden. Ein Computerprogramm berechnete dann damit die 20 verschiedenen C-C-, 58 C-H- und 38 H-H-Abstände.

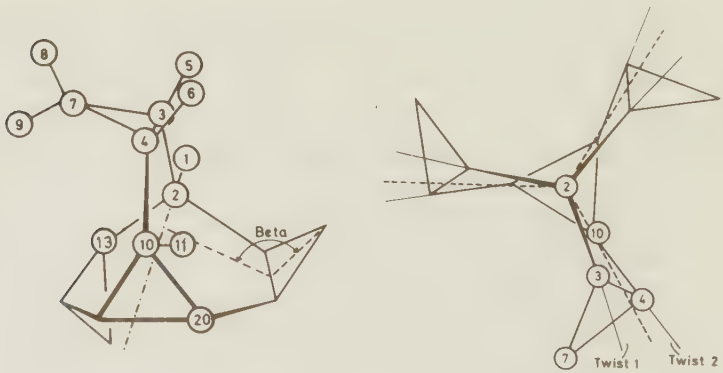


Abb. 14 : Molekülmodell des Trishomobullvalen (11)

Die fünfzehn unabhängigen Parameter setzten sich aus sechs Bindungslängen und neun Winkeln zusammen. Ihre Bedeutungen sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Tab. 12 : Definition der 15 unabhängigen Parameter im theoretischen Molekülmodell des Trishomobullvalens (11).

Parameter	Definition
r_1	Bindungslänge C^2C^3
r_2	" C^3C^7
r_3	" C^3C^4
r_4	Winkel $H^1C^2C^3$
r_5	Twistwinkel 1
r_6	Beta, Winkel zwischen den Ebenen $C^3C^4C^7$ und $C^2C^3C^4$
r_7	mittlere CH-Bindungslänge
r_8	Winkel $C^3C^4H^5$
r_9	CH 1, Winkel zwischen den Ebenen $C^3C^4C^7$ und $C^3C^4H^5$
r_{10}	Winkel $H^8C^7H^9$
r_{11}	Bindungslänge C^4C^{10}
r_{12}	Bindungslänge $C^{10}C^{20}$
r_{13}	CC 1, Winkel zwischen Gerüstdreiring und Bindung C^4C^{10}
r_{14}	Twistwinkel 2
r_{15}	CH2, Winkel zwischen Gerüstdreiring und Bindung $C^{10}H^{11}$

Der Twistwinkel 1 ist als Winkel zwischen der Ebene durch die Punkte C^2C^{10} sowie dem Mittelpunkt des Gerüstdreirings und der Projektion der Bindung C^2C^3 in eine Ebene senkrecht zur Molekülachse definiert. Der Twistwinkel 2 ist als Winkel zwischen der Ebene durch die Punkte C^2,C^{10} sowie dem Mittelpunkt des Gerüstdreirings und der Projektion der Bindung C^4C^{10} in eine Ebene senkrecht zur Molekülachse definiert.

(Siehe dazu Abbildung 14)

Als erste Parameter für die zu berechnende theoretische R.-V.-Kurve wurden die entsprechenden Werte des Bicyclopropyls [92] und des Bullvalens [93] verwendet, der Winkel Beta aus Molekülmodellen abgeschätzt und die Twistwinkel gleich Null gesetzt. Auch für die u-Werte der C-C- und C-H-Bindungsabstände konnte auf die Daten des Bicyclopropyls und des Bullvalens zurückgegriffen werden, während die anderen u-Werte je nach Atomabstand festgelegt wurden. Beispielsweise setzte man zu 0.065, 0,09 oder 0,10 Å für die C-C-Abstände, je nachdem, ob sie zwei, drei oder vier und u = 0,085, 0,09, 0,10 oder 0,12 Å je nachdem, ob sie zwei, drei, vier oder fünf Bindungen voneinander entfernt waren.

Die H-H-Abstände wurden bei der Berechnung der ersten theoretischen R.-V.-Kurve wegen der großen Zahl von verschiedenen Abständen vernachlässigt. Das ist allgemein gerechtfertigt, da sie erfahrungsgemäß nur sehr wenig zur Gesamtintensität beitragen. Die so erhaltene R.-V.-Kurve wurde mit der experimentellen verglichen und durch Variation der unabhängigen Parameter so lange verändert, bis sie der experimentellen weitgehend glich.

Die endgültige Strukturbestimmung erfolgte dann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [90, 95] mit Hilfe eines Computerprogramms, welches das Programm zur Bestimmung der Atomkoordinaten im Molekül als Unterprogramm enthielt.

Diese Verfeinerung der Strukturparameter führte man nicht an der R.-V.-Kurve durch, sondern direkt an den zwei gemittelten experimentellen Intensitätskurven aus den Aufnahmen bei 19 cm und 48 cm Plattenabstand. Dazu berechnete man für das theoretische Modell zwei theoretische Intensitätskurven in den gleichen Grenzen der s-Skala wie die der gemittelten experimentellen. Das verwendete Computerprogramm variierte nun die fünfzehn unabhängigen Parameter des theoretischen Molekülmodells so lange, bis zwischen den jeweils zu-

sammengehörenden theoretischen und experimentellen Intensitätskurven die gewogene Summe der Fehlerquadrate minimal war. War das Minimum erreicht, so stellten die veränderten unabhängigen Parameter des theoretischen Modells die bestmöglichen Strukturparameter des Moleküls dar.

Wie die mathematische Formel der vom Computer durchgeführten Rechenoperation zeigt, müssen noch zwei weitere Funktionen berücksichtigt werden.

$$W(s)\,(I_{exp}(s) - K\ I_{theor.}(s))^2 = \text{minimal}$$

Dabei stellt K den Skalenfaktor dar, der als zusätzlicher unabhängiger Parameter ebenfalls durch das Programm angepaßt werden kann. W(s) ist die sogenannte Gewichtsfunktion, mit der Teile der Intensitätskurve bei der Verfeinerung des Modells mit einem geringeren Gewicht belegt werden. Bei diesen Bereichen handelt es sich um die Anfangs- und Endwerte der Kurven, die erfahrungsgemäß die größten Standardabweichungen aufweisen.
Die Gewichtsfunktion bei den Intensitätskurven des Trishomobullvalens wurde folgendermaßen festgelegt : für die 48 cm-Kurve zwischen den Werten 5.00 und 16.00 $Å^{o-1}$ auf 1.0 und zu den Randwerten 1.50 und 19,00 $Å^{o-1}$ exponentiell abfallend auf 0,1 bzw. 0,3 und für die 19 cm-Kurven zwischen 11.00 und 35.00 $Å^{o-1}$ ebenfalls auf 1.0 und zu den Randwerten 7.00 und 42.00 $Å^{o-1}$ ebenfalls exponentiell abfallend auf 0.1 bzw 0.3.

Für die anfangs nicht berücksichtigten H-H-Bindungsabstände berechnete man gesonderte Intensitätskurven des jeweils besten Modells, die vor jeder weiteren Anpassung zu den entsprechenden theoretischen Kurven addiert wurden.
Bei den ersten Versuchen zur Raffinierung konnten erwartungsgemäß nicht alle fünfzehn Parameter gleichzeitig angepaßt werden ; wegen

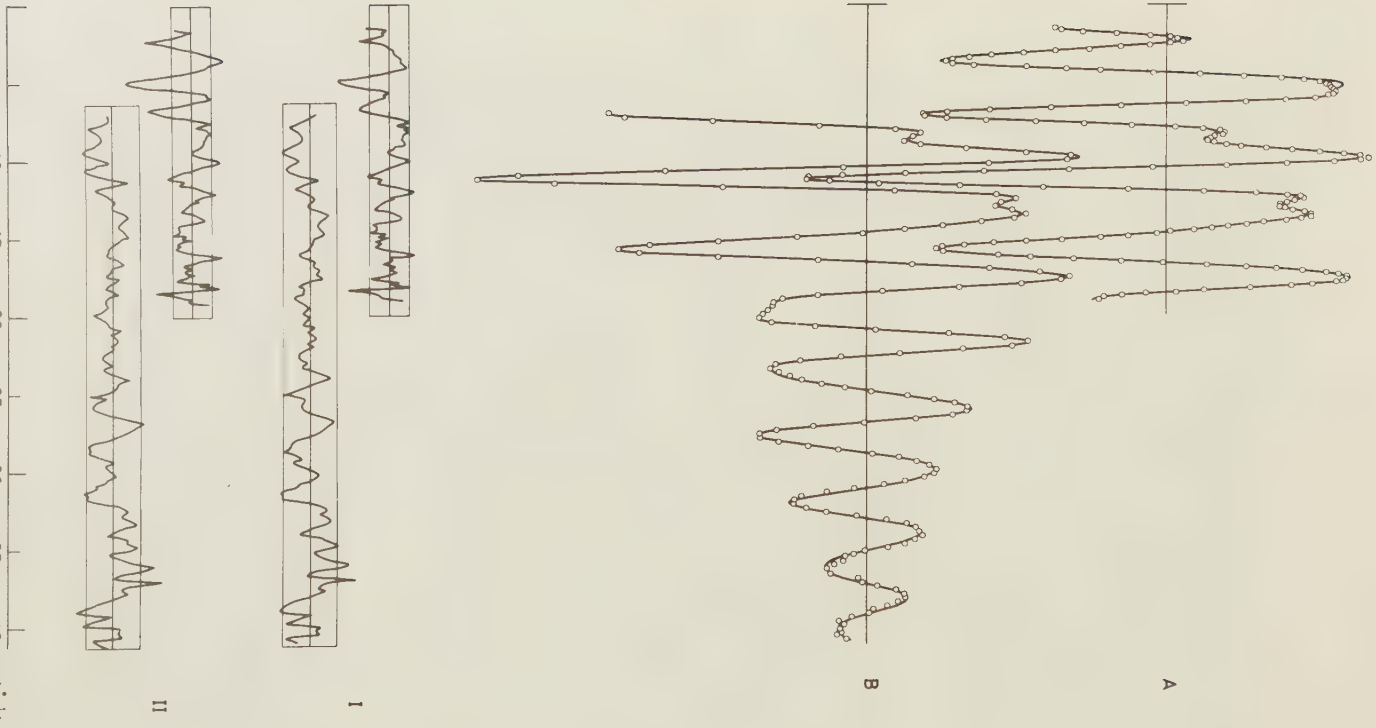


Abb. 15 : Theoretische (——) und experimentelle Intensitätskurven (oooooooo) des Trishomobullvalens (11), A : 48 cm, B: 19 cm Plattenabstand und Differenzkurven (I'_{exp}-I'_{the}), I : Modell mit Twist, II : Modell ohne Twist. Die Skala der Differenzkurven ist das 2,5 fache der Skala der Intensitätskurven.

der großen Zahl der unabhängigen Variablen divergierte die Regressionsrechnung und führte nicht zu einem Minimum. Die Zahl der in einem Rechengang anzupassenden Parameter mußte verkleinert werden. Dazu wurden zunächst die Twistwinkel r_5 und r_{14} gleich Null gesetzt und außerdem nur die Parameter des Kohlenstoffgerüsts selbst d. h. r_1 bis r_4, r_6 und r_{11} bis r_{13} mit den dazugehörenden u-Werten verfeinert. Man ging also von einem nicht vertwisteten Modell aus. Dabei konvergierte die Fehlerrechnung und unter Festhalten der so errechneten C-C-Parameter konnten in einem zweiten Gang die C-H-Parameter verfeinert werden. Die Wiederholung dieses Verfahrens führte zu einem starken Absinken der Fehlerquadrat-Summe, und schließlich war es auch möglich, alle dreizehn Parameter des nicht getwisteten Modells gemeinsam anzupassen.
Den Fortschritt der Rechnung verfolgte man an Hand der Intensitätskurven und auch an der anschaulicheren R.-V.-Kurve.
Es stellte sich heraus, daß man nur schwer genaue Werte für die C-H-Parameter erhalten konnte. Für den H-C-H-Winkel r_{10} ergaben sich besonders unwahrscheinliche Werte, er wurde deshalb auf 117° ($117,3^{\circ}$ im Bicyclopropyl)[92] festgelegt.
Aber auch bei der Bestimmung der C-C-Parameter traten Schwierigkeiten auf; die C-C-Bindungsabstände r_1 und r_3 und der Winkel Beta korrelierten sehr stark mit den u-Werten der C-C-Bindungsabstände, was sich in besonders hohen Standardabweichungen dieser Parameter ausdrückte. Noch stärker war die Korrellation zwischen den Bindungsabständen r_{11} und r_{12} und den zugehörigen u-Werten, das führte im Fall von r_{12} sogar zu einer Standardabweichung von 0,01 bzw. 0,02 Å.

Die Ursachen dafür liegen in den Grundlagen der Elektronenbeugungs-Methode; sie erlaubt es nicht, zwischen zwei wenig unterschiedlichen Abständen $r + \Delta r$ und $r - \Delta r$ mit der mittleren Schwingungsamplitude u und zwei gleichen Bindungsabständen r mit einem größeren

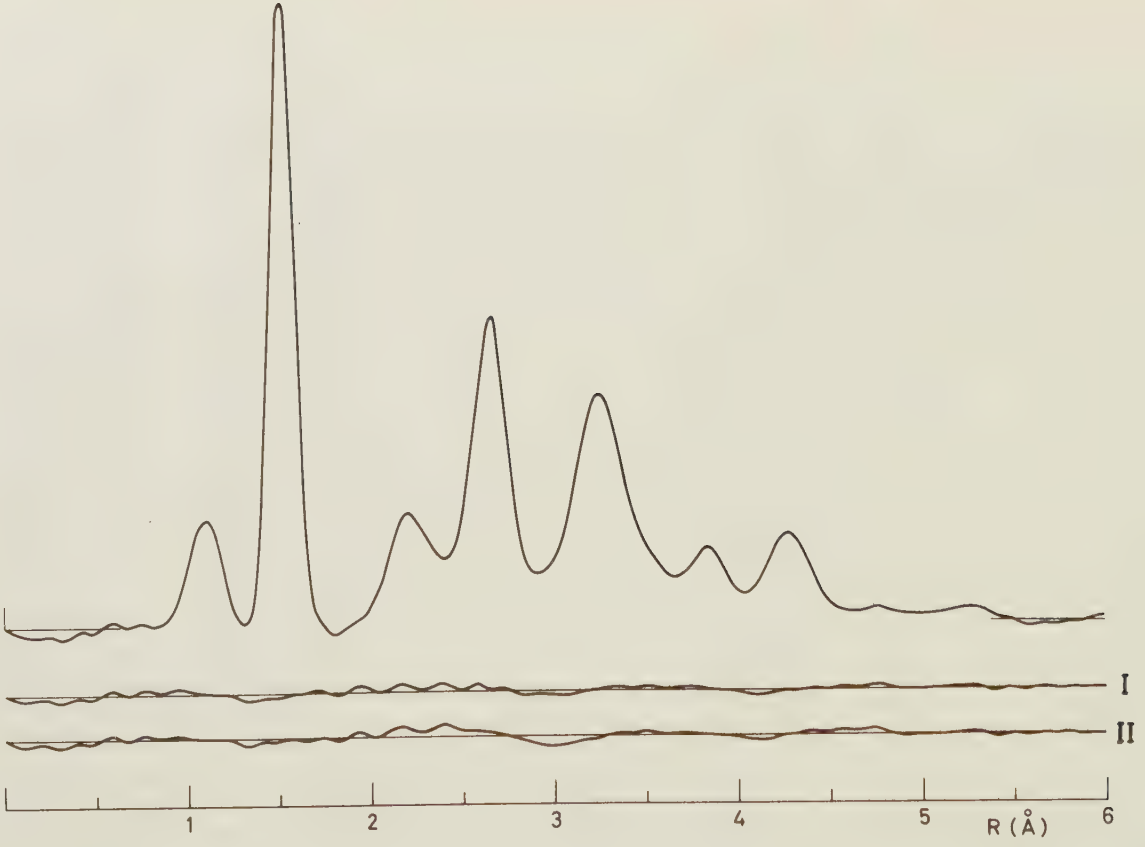


Abb. 16 : Experimentelle Radialverteilungskurve und Differenzkurven ($\sigma(r)/r_{exp} - \sigma(r)/r_{the}$) des Trishomobullvalens, I : Modell mit Twist, II : Modell ohne Twist.

u-Wert u + Δ u zu unterscheiden.

Um zu prüfen, ob die so erhaltenen Werte für diese Bindungsabstände trotz der starken Korrelation wirklich unterscheidbar waren, vertauschte man die beiden Werte und ließ das resultierende Modell erneut anpassen. Das führte zu den ursprünglichen Werten zurück, eine Bestätigung der Signifikanz der Ergebnisse. Die so erhaltenen Strukturparameter des Trishomobullvalens (11) sind in Tabelle 10 wiedergegeben.

Danach wurde untersucht, ob ein getwistetes Modell die experimentelle Intensitätskurve besser erfüllt als das ungetwistete. Dazu ließ man ausgehend vom ersten Modell die dreizehn Parameter zusammen mit den beiden Twistwinkeln r_5 und r_{14} raffinieren. Es stellte sich heraus, daß die Regressionsrechnung wesentlich schneller konvergierte als im Falle des Modells ohne Twist und darüberhinaus auch noch die kleinere Fehlerquadratsumme ergab. Die resultierenden Parameter für dieses Modell sind ebenfalls in Tabelle 10 aufgeführt.

Ein Vergleich der Werte zeigt, daß der Twistwinkel r_5 mit $3,5^{\circ}$ sehr klein ist, während der Twistwinkel r_{14} mit $0,3^{\circ}$ innerhalb der Fehlergrenze nicht von Null verschieden ist.

Die Differenz der anderen Parameter für die beiden Modelle ist unterschiedlich. So sind die Werte für die C-C-Bindungen r_3 und r_{12} innerhalb der Standardabweichungen, die ja bei r_{12} besonders groß ist, gleich, und auch bei r_1 ist der Unterschied nicht so bedeutend. Dagegen treten erhebliche Unterschiede bei den Parametern r_2 und r_{11} sowie dem Winkel Beta auf. Auswirkungen zeigen sich auch in den abhängigen Parametern, besonders deutlich bei dem Winkel $C^2C^3C^{13}$.

Eine Entscheidung darüber, welchem Modell der Vorzug zu geben ist, läßt sich schwer treffen ; zwar spricht die niedrigere Fehlerquadrat-Summe und das bessere Konvergieren der Rechnung für das Modell

Tab. 13 : Strukturparameter von Trishomobullvalen (11) mit und ohne Twistwinkel (siehe Abb. 14 und Tab. 12)

Parameter	mit Twist	ohne Twist	
r_1	1.518 (6)	1.508 (10)	r (C^2C^3)
r_2	1.531 (5)	1.516 (3)	r(C^3C^7)
r_3	1.492 (5)	1.495 (9)	r(C^3C^7)
r_4	124.0 (0.4)	121.9 (0.5)	∢ $H^1C^2C^3$
r_5	3.5 (0.6)	0	∢ Twist 1
r_6	109.0 (0.8)	112.1 (0.4)	∢ Beta
r_7	1.098 (2)	1.097 (2)	r (CH)
r_8	120.0 (1.9)	113.8 (1.8)	∢$C^3C^4H^5$
r_9	79,0 (1.7	77.1 (1.9)	∢CH 1
r_{10}	117.0 -	117.0 -	∢ $H^8C^7H^9$
r_{11}	1.484 (6)	1.516 (6)	r (C^4C^{10})
r_{12}	1.529 (19)	1.542 (10)	r ($C^{10}C^{20}$)
r_{13}	122.2 (0.4)	123.3 (0.2)	∢ CC 1
r_{14}	0	0	∢Twist 2
r_{15}	110.8 (3.0)	126.6 (1.2)	∢ CH 2
	111.2 (0.5)	113.2 (0.5)	∢ $C^3C^2C^{13}$
	123.8 (0.5)	121.5 (0.5)	∢ $C^2C^3C^4$
	122.1 (0.7)	123.8 (0.7)	∢ $C^3C^4C^{10}$
	124.9 (0.4)	123.9 (0.4)	∢ $C^4C^{10}C^{20}$
u_{CC}	0.046 (2)	0.049 (2)	
u_{CH}	0.076 (2)	0.076 (2)	
$\Sigma \Delta\omega^2$	$3.09 \cdot 10^3$	$3.27 \cdot 10^3$	

r : Atomabstände als Gleichgewichtsabstände rg (1)-Werte [96] in Å - u : Wurzel aus den mittleren Schwingungsamplituden in Å - Bindungswinkel in Grad (°) - $\Sigma \Delta\omega^2$: Fehlerquadratsumme - Zahlen in den Klammern : Standartabweichungen. Sie beziehen sich auf die letzten beiden Ziffern (Realistische Fehlergrenzen erhält man bei Verdreifachung der Standardabweichungen [91, 97].

mit Twist, doch erscheinen die Werte für die unabhängigen Parameter r_2 und r_{11} in diesem Modell als sehr unwahrscheinlich. Wenn man dazu noch bedenkt, daß der Twistwinkel mit $3,5^\circ$ sehr klein ist und die Fehlerquadratsummen der beiden Modelle sich nur um 6% unterscheiden ($3.09 \cdot 10^3$ beim Modell mit Twist und $3.27 \cdot 10^3$ beim Modell ohne Twist), sollte man das Modell ohne Twist vielleicht als das wirklichkeitsnächste ansehen.

In beiden Modellen fällt der besonders große Bindungsabstand r_{12} (C^{10}-C^{20}) auf. Einerseits sollte das wegen der großen Standardabweichung dieses Parameters nicht überbewertet werden, andererseits zeigen Vergleiche mit der entsprechenden Bindung im Bullvalen [93] (1,542 Å), daß eine solche Länge durchaus im Bereich des Möglichen liegt. Ebenfalls auffallend in beiden Modellen sind die Längen der C-C-Bindungen r_1, r_3 und r_{11}. Der Wert für r_{11} erscheint jedoch sehr plausibel, wenn man ihn mit dem Wert für die entsprechende C-C-Bindung zwischen den beiden Cyclopropylgruppen im Bicyclopropyl [92b] (1.487 Å) vergleicht.

Der Grund für die Kürze der C-C-Bindung r_1 ist sicher in dem verhältnismäßig hohen s-Charakter des daran beteiligten exocyclischen Orbitals des Cyclopropanrings zu suchen. Jedoch sollte sie eigentlich nicht genauso kurz wie die Bindung r_{11} ($\hat{=}$ C^3-C^4) zwischen den zwei Cyclopropylgruppen sein. Erklären ließe sich das mit einer besonderen Hybridisierung des Brückenkopf-C-Atoms, bei der der s-Charakter der C-C-Bindungsorbitale erhöht ist. Als Anzeichen für eine solche Hybridisierung kann der große C-C-C-Winkel am Brückenkopf angesehen werden, der mit 113.2° bzw. 111.2° wesentlich größer ist als der normale Tetraederwinkel mit 109.5°.

Abschließend muß jedoch gesagt werden, daß mit der Zahl der Atome und der unabhängigen Parameter des Trishomobullvalens die Grenze erreicht ist, bis zu der Strukturbestimmungen mit der Elektronenbeugungs-Methode möglich sind. Der Grund dafür, daß trotzdem einiger-

maßen zuverlässige Strukturparameter erhalten wurden, liegt in der Symmetrie und der starren Struktur des Moleküls ; denn dadurch konnten aus den C-C-Abständen über drei oder vier Bindungen indirekt die C-C-Bindungslängen und Winkel bestimmt werden.

2.2 Trishomobarellen

Die Strukturbestimmung des Trishomobarrelens konnte analog zu der des Trishomobullvalens vorgenommen werden.
Drei Platten bei einem Streudüsen-Platten-Abstand von 19 cm und sechs Platten bei einem Abstand von 48 cm wurden ausgewertet. Die resultierende experimentelle R.-V.-Kurve (Abb. 19) sahen der des Trishomobullvalens sehr ähnlich.

Neben zwei Peaks bei 1.1 und 1.5 Å, die den C-H- und den C-C-Bindungsabständen zuzuordnen waren, traten sechs weitere auf, von denen die bei 2.2 und 3.5 Å zu C-H-Abständen über zwei und drei Bindungen, und die bei 2.5, 2.8, 3.7 und 4.0 Å zu C-C-Abständen über zwei, drei und vier Bindungen gehörten. Mit Ausnahme des C-H-Bindungsabstands und der C-C-Bindungsabstände waren alle übrigen Peaks im Vergleich zur Kurve des Trishomobullvalens geringfügig zu niedrigeren r-Werten verschoben sonst sollte es wegen der verhältnismäßig deutlich hervortretenden Peaks bei den höheren Atomabständen eine ähnlich starre Struktur wie dieses haben.

Genaue Strukturdaten konnten auch hier nicht direkt aus der experimentellen R.-V.-Kurve entnommen werden, obwohl Trishomobarrelen C_{3h}-Symmetrie besitzt und nur aus 25 Atomen besteht.

Unter den Voraussetzungen , daß

1. das Molekül C_{3h}-Symmetrie besitzt
2. alle C-H-Bindungsabstände gleich sind und

3. im Molekül nur zwei Arten C-C-Bindungen vorhanden sind (cyclopropylische und nicht-cyclopropylische) wurde ein Molekülmodell konstruiert, in dem alle Atomkoordinaten sich durch zehn unabhängige Parameter ausdrücken ließen.

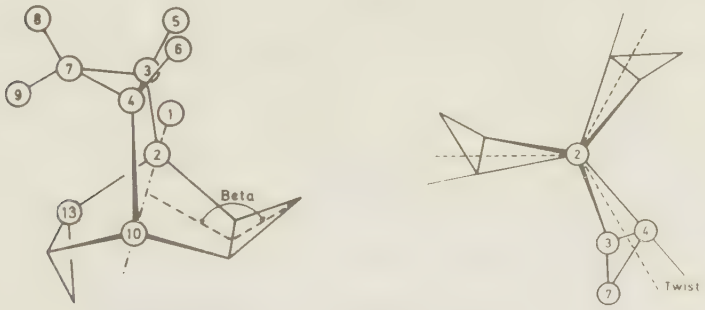


Abb. 17 : Molekülmodell des Trishomobarrelens (10)

Die zehn unabhängigen Parameter(Tabelle 14) bestanden aus vier Bindungslängen und sechs Winkeln. Mit ihnen konnten 14 verschiedene C-C-, 35 C-H- und 24 H-H-Abstände berechnet werden.

Als Startwert verwendete man hierbei die entsprechenden Endwerte des Trishomobullvalens und verfuhr sonst in der für Trishomobullvalen beschriebenen Weise.

Die endgültigen Ergebnisse der Strukturbestimmung, die man nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme erhielt, sind in Tabelle 12 wiedergegeben.

Wegen der geringeren Zahl von Parametern war die Anpassung des Modells wesentlich einfacher als beim Trishomobullvalen. Die Regressionsrechnung konvergierte sehr gut und auch die Standardabweichungen der einzelnen Parameter waren wesentlich kleiner als

Tab. 14 : Definition der 10 unabhängigen Parameter im theoretischen Molekülmodell des Trishomobarrelens (10)

Parameter	Definition
r_1	Bindungslänge C^2C^3
r_2	" C^3C^7
r_3	" C^3C^4
r_4	Winkel $H_1C_2C_3$
r_5	Twistwinkel x)
r_6	Beta, Winkel zwischen den Ebenen $C^3C^4C^7$ und $C^2C^3C^4$
r_7	mittlere CH-Bindungsabstände
r_8	Winkel $C^3H^4H^5$
r_9	CH, Winkel zwischen den Ebenen $C^3C^4C^7$ und $C^3C^4C^5$
r_{10}	Winkel $H^8C^7H^9$

x) Als Twistwinkel wurde der halbe Winkel zwischen den Projektionen der Bindungen C^2C^3 und C^4C^{10} in eine Ebene senkrecht zur Molekülachse bezeichnet (siehe Abb. 17).

Tab. 15 : Strukturparameter von Trishomobarrelen (10) mit und ohne Twistwinkel (siehe Abb. 17 und Tabelle 14)

Parameter	mit Twist	ohne Twist	
r_1	1.539 (2)	1.536 (2)	$r(C^2C^3)$
r_2	1.515 (1)	1.515 (1)	$r(C^3C^7)$
r_3	1.510 (5)	1.516 (5)	$r(C^3C^4)$
r_4	110.5 (0.2)	110.1 (0.2)	$\sphericalangle H^1C^2C^3$
r_5	0.6 (0.2)	-	Twist
r_6	114.2 (0.4)	115.3 (0.3)	Beta
r_7	1.102 (1)	1.102 (1)	r(CH)
r_8	106.9 (0.5)	107.1 (0.5)	$\sphericalangle C^3C^4H^5$
r_9	70.9 (1.1)	70.2 (0.9)	$\sphericalangle$ CH
r_{10}	121.4 (0.4)	121.8 (0.4)	$\sphericalangle H^8C^7H^9$
	108.4 (0.1)	108.9 (0.1)	$\sphericalangle C^3C^2C^{13}$
	110.5 (0.1)	110.1 (0.1)	$\sphericalangle C^2C^3C^4$
u_{CC}	0.049 (1)	0.049 (1)	
u_{CH}	0.072 (1)	0.072 (1)	
$\Sigma \Delta\omega^2$	$2.01 \cdot 10^4$	$1.77 \cdot 10^4$	

Die Bedeutung der Abkürzungen ist die gleiche wie in Tabelle 13

bei (11). Lediglich r_3 und r_4 korrelierten stark; doch führte das Vertauschen der Werte mit anschließender Raffinierung zu den alten Daten zurück.

Wie Tabelle 15 zeigt, war auch kein Unterschied zwischen einem Modell mit und einem ohne Twist vorhanden.

Mit $0,6^{\circ}$ ist der gefundene Winkel so klein und die Unterschiede der anderen Parameter so gering, daß man für dieses Molekül mit Sicherheit eine nicht vertwistete Struktur annehmen kann.

Die Bindungen in den Cyclopropanringen sind normal, lediglich die nicht-cyclopropylischen C-C-Bindungen sind etwas kürzer als gewöhnliche C-C-Einfach-Bindungen. Im Vergleich zu der entsprechenden Bindung im Trishomobullvalen ist sie jedoch wesentlich länger ; das läßt auf einen etwas geringeren s-Charakter in den C-C-Bindungsorbitalen der Brückenkopf-C-Atome schließen.

Dazu paßt auch der gefundene kleinere C-C-C-Winkel am Brückenkopf, der mit $108,5^{\circ}$ sogar noch etwas kleiner als der normale Tetraederwinkel ist.

Demnach muß der s-Charakter im C-H-Bindungsorbital des Brückenkopf-Kohlenstoffs im Trishomobarrelen größer sein als im Trishomobullvalen. Dieser Befund steht im Einklang mit dem eingangs erwähnten (siehe S. 18) Ergebnis aus den Messungen der ^{13}C-H-Kopplungskonstanten der Brückenkopfprotonen in den beiden Kohlenwasserstoffen.

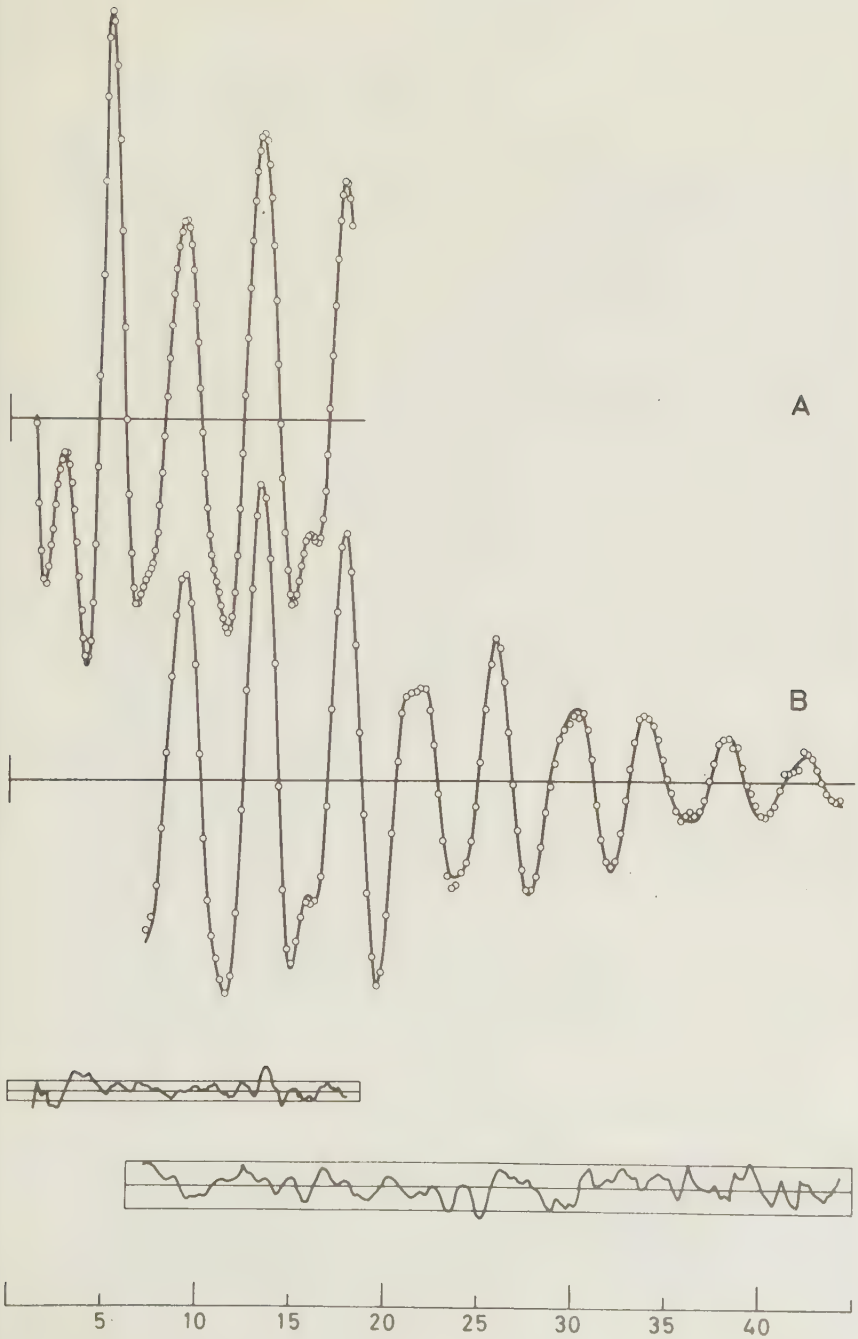


Abb. 18: Theoretische (——) und experimentelle Intensitätskurven (oooooo) des Trishomobarrelens (10)
A: 48 cm, B: 19 cm Plattenabstand und Differenzkurven ($I'_{exp} - I'_{the}$). Die Skala der Differenzkurven ist das 2,0 fache der Skala der Intensitätskurven.

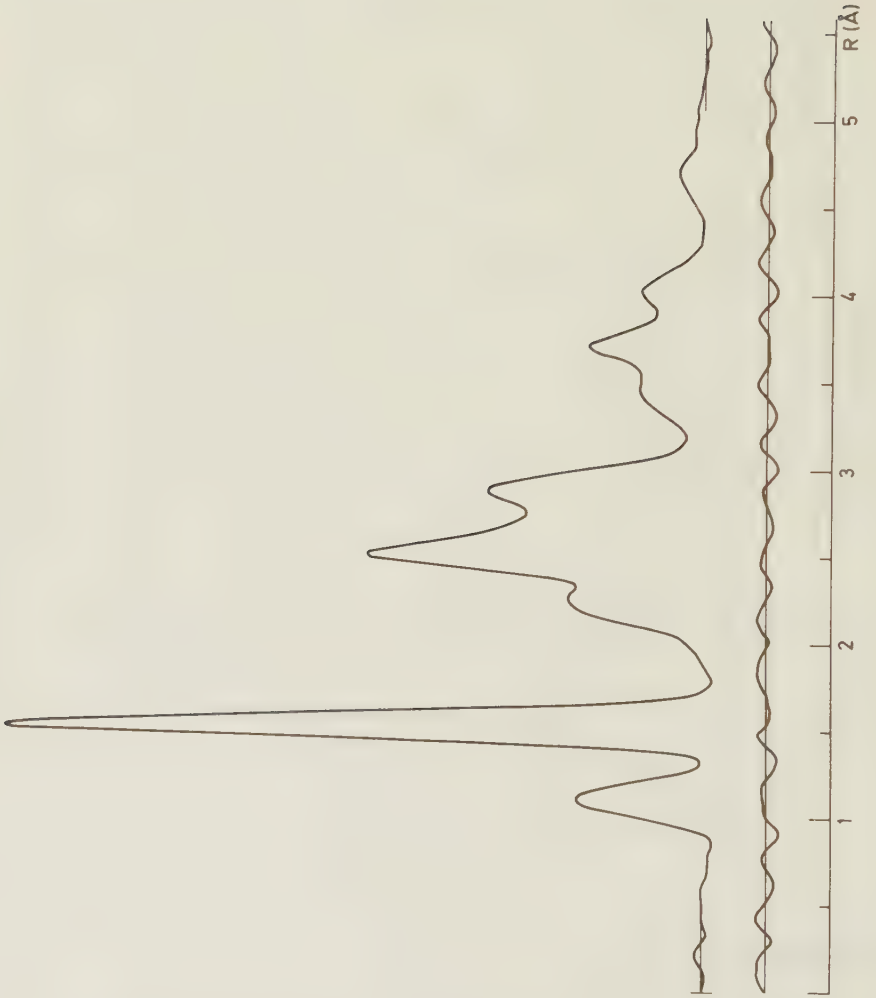


Abb. 19 : Experimentelle Radialverteilungskurve und Differenzkurve ($\sigma(r)/r_{exp}$ - $\sigma(r)/r_{the}$) des Trishomobarrelens (10) .

VI Diskussion der Ergebnisse

Aus kinetischen Untersuchungen der Solvolysereaktionen von Derivaten des 2-Spirocyclopropyladamantans [19,20] und des 2,3-Dehydroadamantans [22] war bekannt, daß Cyclopropylgruppen je nach Anordnung Carbeniumionen sowohl stabilisieren als auch destabilisieren können. Eine Stabilisierung kommt zustande durch die Überlappung zwischen einem Cyclopropylorbital und dem leeren p-Orbital des Carbeniumions, deren Ausmaß von dem Diederwinkel zwischen Dreiringebene und p-Orbitalachse abhängt. Dagegen wirkt der destabilisierende induktive Effekt einer Cyclopropylgruppe unabhängig vom Diederwinkel bei jeder Konformation des Cyclopropylcarbinyl-Systems, so daß man normalerweise eine Überlagerung beider Effekte beobachtet. Bei einem Diederwinkel von 90° (senkrechte Konformation) verschwindet jedoch der stabilisierende Einfluß der Konjugation und er wird maximal bei einem Diederwinkel von 0° (bisektische Konformation) zwischen Dreiringebene und p-Orbitalachse.
Das 1-Trishomobullvalyl- (57) und das 1-Trishomobarrelyl-Kation (53) enthalten Cyclopropylcarbinylsysteme mit intermediären Diederwinkeln zwischen p-Orbitalachse und Dreiringorbital ; in diesen Kationen sollte daher auch die stabilisierende Wechselwirkung zwischen der maximalen und der minimalen liegen.

Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei p- oder π-Orbitalen, die durch eine σ-Bindung getrennt in zwei zueinander parallelen Ebenen angeordnet sind, hängt mit der durch die Gleichung (XV) wiedergegebenen Funktion [98] vom Diederwinkel ab :

$$E_{(\varphi)} = E_{(\varphi = o)} \cos^2 \varphi \qquad (XV)$$

Die gleiche Beziehung sollte in erster Näherung auch für Cyclopropylcarbinyl-Systeme, wie sie in den Kationen (53) und (57) vorliegen, an-

wendbar sein. Zur quantitativen Interpretation der experimentell gefundenen Stabilisierung dieser Kationen ist es also notwendig, die dazugehörigen Winkel φ zu kennen.

Diese Winkel sind jedoch für die Kationen (53) und (57) selbst nicht zugänglich, da keine Strukturdaten der Kationen vorliegen. Doch sollte der Diederwinkel zwischen der Molekülachse und dem benachbarten Dreiring-p-orbital in den Kohlenwasserstoffen (10) und (11) dem Diederwinkel zwischen p-Orbitalachse und Cyclopropyl-p-orbital in den Kationen (53) und (57) sehr nahe kommen. Zumindest sollte der Unterschied zwischen dem so bestimmten Winkel und dem wahren Winkel in beiden Systemen in erster Näherung gleich sein, so daß wenigstens ein Vergleich der beiden Systeme auf dieser Grundlage möglich wird.

Aus der bekannten Struktur der beiden Kohlenwasserstoffe (10) und (11) kann zunächst der Neigungswinkel φ' zwischen der Molekülachse und der Dreiringebene berechnet werden. Für die Wechselwirkung mit dem leeren p-Orbital ist jedoch das diesem benachbarte p-Orbital des Cyclopropanrings wichtig ; da die Achse dieses p-Orbitals immer in einer zum leeren p-Orbital parallelen Ebene liegt, muß man den aus der Struktur erhaltenen Neigungswinkel φ' in eine derartige Ebene projizieren, um den wahren Diederwinkel φ zwischen den Orbitalachsen zu erhalten.

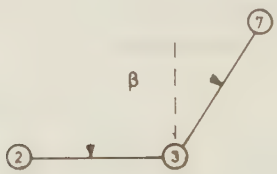


Abb. 20 : Zur Projektion des Winkels φ' ein "Flügel" des Trishomobarrelens (10) in Draufsicht.

Wie die Abbildung 20 verdeutlicht, ist zur Bestimmung von φ auch der Winkel ß (Winkel zwischen den Ebenen $C^2\,C^3C^4$ und $C^3C^4C^7$) notwendig, der ebenfalls aus den Strukturparametern entnommen werden kann. φ läßt sich dann mit Hilfe der Gleichung (XVI) berechnen :

$$\cos\varphi = \frac{\cos\varphi'}{\cos(ß-90)} = \frac{\cos\varphi}{\sin ß} \qquad \text{(XVI)}$$

Setzt man diesen Wert in Gleichung (XV) ein, so erhält man für die relativen Stabilisierungsenergien (bezogen auf die Stabilisierungsenergien bei $\varphi = 0$)

$$E_{rel} = \frac{E_{(\varphi)}}{E_{(\varphi = 0)}} = \frac{\cos^2\varphi'}{\sin^2 ß} = \cos^2\varphi \qquad \text{(XV)}$$

Die Ergebnisse dieser Berechnungen für das Trishomobarrelen (10) und Trishomobullvalen (11) sind zusammen mit den dazu notwendigen drei Winkeln in Tabelle 16 wiedergegeben.

Tab. 16 : Relative Stabilisierungsenergien des Trishomobullvalyl-(57) und Trishomobarrelyl-Kations (53) berechnet aus den Strukturparametern der jeweiligen Kohlenwasserstoffe Trishomobullvalen (11) und Trishomobarrelen (10)

	φ'	ß	φ	E_{rel}
(10)	64,7 ± 0,3	115,3 ± 0,3	61,8 ± 0,5	0,223 ± 0,007
(11)	67,9 ± 0,5	112,1 ± 0,4	66,1 ± 0,7	0,164 ± 0,009

Die Werte der letzten Spalte zeigen, daß die Stabilisierung des Trishomobarrelylkations (53) aufgrund des kleineren Diederwinkels größer sein sollte als die des Trishomobullvalylkations (57) . Diese aus den Strukturdaten abgeleitete Aussage stimmt mit den Ergebnissen der Solvolysekinetik der Chloride (31) und (32) sehr gut überein. Aus den berechneten Zahlenwerten der relativen Stabilisierungsenergien ergibt

sich unter der Annahme $E_{o\,(53)} = E_{o\,(57)}$, daß die Stabilisierungsenergie von (57) nur das 0,74fache von (53) ist.

$$\frac{E_{rel\ (57)}}{E_{rel\ (53)}} = \frac{\cos^2\varphi_{(57)}}{\cos^2\varphi_{(53)}} = 0,735$$

Im gleichen Verhältnis sollten auch die Differenzen der freien Aktivierungsenergien ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$) beider Systeme zueinander stehen, die aus den Untersuchungen der Solvolysekinetik von (31) bzw. (32) und der entsprechenden Vergleichsverbindungen (14) bzw. (16) erhalten werden konnten. Tatsächlich ergibt der Quotient aus

$$\frac{\Delta\Delta G^{\ddagger}\ (57)}{\Delta\Delta G^{\ddagger}\ (53)} = 0,776$$

einen Wert, der erstaunlich gut mit dem aus den berechneten Stabilisierungsenergien übereinstimmt. Die Abweichung beträgt lediglich 5%.

Der kleinere Diederwinkel zwischen den Orbitalen im Trishomobarrelen-System führt also zu einer größeren Überlappung und dadurch zu einer stärkeren Delokalisierung der positiven Ladung am Brückenkopf. Die freie Energie des entstehenden Carbeniumions in diesem System wird gegenüber derjenigen des Vergleichssystems (Bicyclo-[2,2,2]octan) stärker erniedrigt als die des Trishomobullvalyl-Kations gegenüber der des Hexahydrobullvalyl-Kations. Das macht sich indirekt in den unterschiedlichen Beschleunigungsfaktoren der Solvolysegeschwindigkeiten der Chloride (31) und (32) gegenüber ihren jeweiligen Vergleichsverbindungen bemerkbar.

In den ^{1}H-NMR-Spektren der freien Kationen (53) und (57) dagegen ist die unterschiedliche Delokalisierung der positiven Ladung direkt zu beobachten. Die Differenzen in den chemischen Verschiebungen

der Protonen zwischen Kation und Kohlenwasserstoff zeigen, daß die positive Ladung in den Cyclopropanringen des Trishomobarrelyl-Kations (53) wesentlich höher sein muß als in den Dreiringen des Trishomobullvalyl-Kations (57).

Mit den aus den Solvolysekinetiken ermittelten Stabilisierungsenergien und den aus den Strukturdaten erhaltenen Diederwinkeln kann mit Hilfe der Gleichung (XV) auch die maximale Stabilisierung eines Cyclopropylcarbeniumions bei optimaler Anordnung (d.h. Winkel $\varphi = 0^{\circ}$) des Cyclopropanrings ermittelt werden. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß im Trishomobarrelen- und Trishomobullvalen-System drei Cyclopropanringe zur Stabilisierung des Kations beitragen, erhält man die in Tabelle 17 wiedergegebenen Werte.

Tab. 17 : Maximale Stabilisierungsenergien des Cyclopropylcarbinyl-Systems

Verbindung	φ	E[kcal]	E[kcal]	$k_{rel(E_o)}$	Lit.
(10)	61.8 ± 0.5	11.6/3	17.3 ± 0.5 *	$4.8 \cdot 10^{12}$ *	
(11)	66.1 ± 0.7	9.0/3	18.3 ± 0.8 *	$2.6 \cdot 10^{13}$ *	
(8)	0.0		11.5 *	$2.5 \cdot 10^{8}$	22

*) Berechnete Werte

Die angegebenen Fehler sind mit 0.5 bzw. 0.8 kcal wahrscheinlich zu klein, da nur die Standardabweichungen der Winkel bei der Berechnung der Energien berücksichtigt wurden, doch liegt auch bei Annahme von größeren Fehlern die für das Adamantylderivat (8) gefundene Stabilisierungsenergie bei maximaler Überlappung außerhalb der Fehlergrenze niedriger [22] als die aus den Daten für (10) und (11) extrapolierten Werte. Diese Diskrepanz kann also nicht auf die Un-

genauigkeit der Strukturparameter zurückgeführt werden, sondern muß andere Gründe haben.

So ist einmal der wirkliche Diederwinkel φ in den Kationen (53) und (57) nicht bekannt, sondern nur ein aus den Strukturdaten der Kohlenwasserstoffe berechneter. Es ist durchaus möglich, daß sich in den Kationen durch eine Verdrillung der Gerüste ein für die Wechselwirkung günstigerer Winkel einstellt. Das würde sich bei einem Vergleich der beiden Systeme untereinander nicht bemerkbar machen, wenn die Verdrillung der Kationen gegenüber den Kohlenwasserstoffen annähernd gleich groß ist, jedoch bei der Extrapolation der gefundenen Stabilisierungsenergien auf den Winkel $\varphi = 0$ stark ins Gewicht fallen.

Ein zweiter Grund für den zu groß gefundenen Effekt könnte sein, daß die in Gleichung (XV) wiedergegebene Beziehung für die Winkelabhängigkeit der Stabilisierungsenergie für ein Cyclopropylcarbinyl-Kation nicht gilt. Wie bereits diskutiert (s.S. 66) ist die Wechselwirkung zwischen einer Cyclopropylgruppe und einem p-Orbital wesentlich größer als diejenige zwischen einem p-Orbital und einer Doppelbindung. Gleichung (XV) sollte daher nur bedingt geeignet sein, die Winkelabhängigkeit von Wechselwirkungen dieser Art zu beschreiben.

Zur Lösung dieses Problems könnte eine Strukturbestimmung der freien Carbeniumionen sehr viel beitragen ; denn aus ihren Strukturparametern sollte der wirkliche Diederwinkel φ berechenbar sein.

Eine rein qualitative Erklärung des Unterschiedes in den Solvolysegeschwindigkeiten der Brückenkopfchloride (31) und (32) ist jedoch auch an Hand der Strukturparameter der Kohlenwasserstoffe (10) und (11) möglich. Trotz einer geringeren relativen Stabilisierung des Trishomobullvalyl-Kations (57) durch die Cyclopropylgruppen solvolysiert Trishomobullvalylchlorid (31) $3.5 \cdot 10^3$ mal schneller als

Trishomobarrelylchlorid (32). Das Kation (57) sollte demnach noch um 4.8 kcal/mol stabiler sein als das Kation (53). Die Erklärung dafür liegt in den unterschiedlichen C-C-C-Winkeln am Brückenkopf der beiden Kohlenwasserstoffe. Während dieser Winkel beim Trishomobarrelen (10) mit 108.2° etwas kleiner ist als der Tetraederwinkel (109.5°), beträgt er im Trishomobullvalen (11) 113.2° und ist damit wesentlich größer als der normale Tetraederwinkel.

Die Bildung eines Carbeniumions am Brückenkopf sollte somit in dem bereits "vorgespannten" Trishomobullvalylsystem eine geringere Aktivierungsenergie erfordern als im Trishomobarrelylsytem mit dem wesentlich kleineren Brückenkopf-C-C-C-Winkel.

Die Annahme, daß sich im Trishomobullvalyl-Gerüst im Gegensatz zum Trishomobarrelyl-Gerüst ein ebenes und deshalb wesentlich energieärmeres Carbeniumion bilden kann, wird indirekt auch durch die Abfangreaktionen der Kationen mit Kohlenmonoxid (vgl. S. 56,60) bestätigt. Eine endgültige Klärung dieser Frage kann auch hier nur durch eine Strukturanalyse der Carbeniumionen erfolgen.

VII Experimenteller Teil

1. Allgemeines

Die ^{1}H-NMR-Spektren wurden aufgenommen mit den NMR-Spektrometern NV 14 und HA 100 der Firma Varian Associates, Palo Alto, California, USA. Alle Signale sind in δ-Einheiten angegeben (bezogen auf δ = 0 für Tetramethylsilan). Angaben über die Aufspaltung der NMR-Signale bedeuten : s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett. Wenn nicht anders erwähnt, beziehen sich die Angaben auf 60 MHz-Spektren.

Alle IR-Spektren wurden mit dem hochauflösenden Gitterspektrometer Modell 125 der Firma Bodenseewerk Perkin-Elmer + Co., Überlingen, Bodensee, gemessen.

Die Massenspektren wurden mit dem Spektrometer CH-4 der Firma Varian-MAT, Bremen registriert.

Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten – wenn nicht anders vermerkt – mit dem Schmelzpunktmikroskop der Firma Reichert, Wien, Österreich. Die Werte sind unkorrigiert.

Für gaschromatographische Arbeiten wurden die folgenden Geräte verwendet :

1) Analytischer Gaschromatograph Typ 1740 der Firma Varian Aerograph, Palo Alto, California USA. Kurzbezeichnung : GC 1740.

2) Gaschromatograph 90 P der Firma Aerograph für präparative Trennungen (Trägergas Wasserstoff). Kurzbezeichnung : GC 90 P.

Für analytische Trennungen verwendete man die Säulen mit einem Durchmesser von 1/8 Zoll, für präparative Isolierungen 3/8 Zoll Säulen. Angaben über die Länge, Belegung in Prozent und die Art der stationären Phase sind bei den jeweiligen Versuchsbeschreibungen enthalten. Die verwendeten Teflonsäulen hatten einen Durchmesser von 10 mm und eine Wandstärke von 1,5 mm. Die Analysen führte Herr Beller von der

mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen aus.

2.1 Darstellung von Trishomobullvalen (11) [26, 33]

In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Gaseinlaßhahn, Rückflußkühler, 500-ml-Tropftrichter und Magnetrührer gab man unter Stickstoff 209 g (1.60 mol) Diäthylzink und erwärmte auf 60°C. Dazu tropfte man innerhalb von 8 h eine Mischung aus 22.10 g (0.17 mol) Bullvalen (4a) in 150 ml wasserfreiem Äther und 500 g Dijodmethan (1.9 mol). Nach erfolgter Zugabe wurden nochmals 250 g (0.95 mol) Dijodmethan zugetropft ; dabei fiel ein weißer Niederschlag aus. Die erkaltete Supension tropfte man langsam und unter schnellem Rühren in 500 ml 3proz. Salzsäure, reichte diese Menge an Salzsäure nicht aus, wurde noch etwas dazugegeben, bis beide Phasen nicht mehr getrübt waren. Danach wurde die Ätherphase abgetrennt und nacheinander 3 bis 4mal mit 100 ml gesättigter Ammoniumchlorid-, 5 proz. Natriumhydrogencarbonat-, gesättigter Natriumchlorid- und 5 proz. Natriumsulfat-Lösung ausgeschuttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete Lösung wurde, nachdem die größte Menge Äther durch Destillation über eine Füllkörperkolonne abdestilliert worden war, über eine Spaltrohrkolonne rektifiziert. Nach Abtrennen des gesamten Äthyljodids wurde der Rückstand bei 50°C und 0.5-1 Torr sublimiert und gaschromatographisch getrennt (2 m 20% Dow 200, 160°C). Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen, von denen die erste, 0.50 g (24 proz.) mit der relativen Retentionszeit 1.0 aus endo-endo-Bishomobullvalen (17) bestand.

Schmp. 79°C.

NMR-Spektrum : (100 MHz, CCl_4) δ = 5.68 (doppeltes d, 1 H)-5.00 (doppeltes d, 1 H), 2.90 (breites m, 1 H), 1.36-0.64 (m, 9 H), 0.64-0.30 ppm (m, 2 H).

Die zweite Fraktion (12 g, 41 proz.) mit der relativen Retentionszeit 1.9, war Trishomobullvalen (11). Die Identifizierung erfolgte NMR-spektroskopisch.

2.2 Darstellung von Trishomobarrelen (10) [26]

2.2.1 (10) aus Monohomobarrelen (18)

a) Tricyclo[3.2.2.$0^{2,4}$]non-6-en-8-on (26) [38]

(26) wurde nach Freeman und Mitarb. [38] folgendermaßen dargestellt :

Die Diels-Alder-Reaktion bei 170°C von Cycloheptatrien und Acrylnitril lieferte in 73 proz. Ausbeute 8-Cyanotricyclo[3.2.2.$0^{2,4}$]non-6-en (24), das mit Phosphorpentachlorid in 8-Chloro-8-cyanotricyclo-[3.2.2.$0^{2,4}$]non-6-en (25) überführt werden konnte (Ausbeute : 77%). Zur Extraktion der wässrigen Phase bei der Aufarbeitung wurde an Stelle von Äther Chloroform verwendet, das nach Rückgewinnung und Trocknung über Phosphorpentoxid wieder für eine neue Reaktion eingesetzt werden konnte.

Rohes (25) lieferte bei der Verseifung mit Kaliumhydroxid in Dimethylsulfoxid (26) in 30 proz. Ausbeute (bezogen auf (24)). Bei Einsatz von vorher destilliertem (25) waren die Ausbeuten höher (50%). Das steht im Gegensatz zu den von den Autoren [38] beschriebenen Erfahrungen.

Weiterhin konnte die Ausbeute dadurch verbessert werden, daß man die Wasserdampfdestillation länger ausdehnte. Bei der Wasserdampfdestillation eines Verseifungsgemisches aus zwei Mol (25) wurden ca. 6 Liter Kondensat aufgefangen.

b) Tosylhydrazon von (26) [43]

44 g (0.33 mol) Keton (26) wurden in 500 ml ketonfreiem Äthanol gelöst, mit 61 g Tosylhydrazid (0.33 mol) versetzt und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Danach filtrierte man das ausgefallene Hydrazon ab, wusch mit wenig Äthanol nach und trocknete zuerst bei Raumtemperatur und 14 Torr dann 10 - 12 h bei 40°C und 0.1 Torr. Die Ausbeute betrug 90.0 g entsprechend 91% d. Th.

c) Monohomobarrelen (18) [36]

600 ml einer ätherischen Lösung von Methyllithium, hergestellt aus 13 g (1.88 g Atom) Lithium und 136 g (0.96 mol) Methyljodid, wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Suspension von 90 g (0.67 mol) Tosyldrazon in ca. 600 ml wasserfreiem Äther bei Raumtemperatur innerhalb von 4 h getropft, danach 24 h gerührt und zum Schluß 3 h unter Rückfluß gekocht. Man versetzte vorsichtig und unter schnellem Rühren mit Wasser, trennte die organische Phase ab und wusch die wäßrige noch zweimal mit je 100 ml Äther. Der Äther wurde über eine 1-m-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand über eine Spaltrohrkolonne (Höhe 30 cm) destilliert. Man erhielt 27 g (18) (Ausb. 77%), Sdp. 45°C/14 Torr.

d) Cyclopropanierung von Monohomobarrelen (18) [36]

Wie unter 2.1 beschrieben wurden 22.0 g (0.19 mol) (18) mit 186.7 g (1.50 ml) Diäthylzink und 450 g Dijodmethan (1.70 mol) umgesetzt. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte man das Reaktionsgemisch über eine Spaltrohrkolonne. Man erhielt zwei Hauptfraktionen. Die erste Fraktion, 14.3 g entsprechend 69% Ausbeute bestand aus einem Gemisch von 20% exo-endo-(19) und 80% endo-endo-Bishomobarrelen (20). Sdp. 60°C/14 Torr. Es ließ sich durch sein NMR-Spektrum (100 MHz CCl_4) charakterisieren :

δ = 5.94 (m, 0.4 H), 5.27 (m, 1.6 H), 2.90 (m, 2 H), 1.21-0.01 ppm (m, 8 H).

Die zweite Fraktion, 4.35 g entsprechend 16% Ausbeute, Sdp. 95-100°C/14 Torr war Trishomobarrelen (10). Es erstarrte langsam, Schmp. 51-52°C und konnte ebenfalls durch das NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) identifiziert werden :

δ = 2.35 (m, 2 H), 0.87 (m, 3 H), 0.46 (m, 6 H), 0.04 ppm (m, 3 H).

IR-Spektrum : Relativ linienarm, vereinbar mit C_{3h}-Symmetrie. Charakteristische Banden bei 3080, 3005 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H), 2905 cm^{-1} (ν-C-H), 1032 cm^{-1} (Cyclopropyl-Def.)

2.2.2 (10) aus exo-endo-Bishomobarrelen (19)

a) Darstellung des Diäthylenketals (27) [40]

382 g (2.85 mol) Keton wurden in 200 g (3.55 mol) Äthylenglykol und 765 g (5.25 mol) ortho-Ameisensäuretriäthylester gelöst und 12 h bei Raumtemperatur unter Zusatz von 1 g p-Toluol-sulfonsäure-monohydrat gerührt. Danach wurde mit 500 ml 5 proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt (dabei fiel Natrium-p-Toluolsulfonat aus) und die wäßrige Phase zweimal mit Äther extrahiert. Durch Destillation der vereinigten organischen Phasen unter Zusatz von Natriumcarbonat konnten 485 g Äthylketal (27) (95% Ausbeute) isoliert werden.
Sdp. : 51°C/0.1 Torr.
NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) : δ = 5.58 (m, 2 H), 3.80 (s, 4 H), 2.14 (m, 2 H), 1.58 (d, 2 H), 1.20-0.90 (m, 2 H), 0.30-0.05 ppm (m, 2 H).

b) Cyclopropanierung des Diäthylenketals (27) [41]

In einen 1-Liter-Dreihalskolben mit mechanischem Rührer wurde zu einer heißen Lösung von 1.60 g Silberacetat in 400 ml Eisessig 262 g granuliertes Zink (Riedel de Haen) (4.00 mol) gegeben. Nach ca. 5 min wurde die überstehende Lösung abdekantiert, der Rückstand zweimal mit je 200 ml Eisessig und zehnmal mit je 100 ml Äther gewaschen. Den Kolben versah man danach mit einem 500 ml-Tropftrichter und einem Rückflußkühler mit Trockenrohr, gab 178 g (1.00 mol) Diäthylenketal (27), gelöst in 100 ml wasserfreiem Äther, in den Kolben und tropfte zum Starten der Reaktion 2 ml Dijodmethan zu. Danach wurden weitere

540 g (2.02 mol) Dijodmethan so zugetropft, daß die Ätherlösung ständig siedete und im Anschluß daran noch 3 h unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung verdünnte man mit 1 Liter Äther und versetzte sie so lange mit Pyridin bis kein Niederschlag mehr ausfiel (ca. 150 g). (Der Niederschlag fällt sehr langsam aus und löst sich z.T. auch in Äther). Die Lösung wurde vom Niederschlag abfiltriert und nach Entfernen des Äthers über eine Füllkörperkolonne unter Zusatz von Natriumcarbonat destilliert. Die Ausbeute betrug 121 g Diäthylenketal (28) entsprechend 63% d.Th. . Sdp. : 65-69°C/ 0.05 Torr.

NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) : δ = 3.71 (s, 4 H), 2.20 (m, 2 H), 1.53 (d, 2 H), 1.24-0.65 (m, 4 H), 0.65-0.05 ppm (m, 4 H).

c) Hydrolyse des Ketals (28) [42]

110 g (28) (0.57 mol) wurden in einer Mischung von 800 ml Methanol und 800 ml 8 proz. Schwefelsäure 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach versetzte man mit 1600 ml Wasser, neutralisierte mit festem Natriumhydrogencarbonat und extrahierte viermal mit je 100 ml Äther. Die organisches Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Es konnten 72 g Keton (29) entsprechend einer Ausbeute von 85% isoliert werden. Sdp. : 60-65°C/0.2 Torr.

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 2.81 (t, 1 H), 2.52 (m, 1 H), 1.84 (m, 2 H), 1.42 (q, 1 H), 0.90 (m, 4 H) 0.58 (m, 1 H), 0.46-0.12 ppm (m, 4 H)

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 148

Analyse : $C_{10}H_{12}O$ (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16
Gef. C 80.91 H 8.17

d) exo-endo-Bishomobarrelen (19) [36]

Die Darstellung von (19) erfolgte analog der von (18), die unter 2.2.1 b und c beschrieben ist.
72 g (0.49 mol) (29) wurden mit 90.5 g Tosylhydrazon (30) umgesetzt (Ausbeute 85 % d. Th.).
130 g Tosylhydrazon (30) wurden mit 1 Liter Methyllithiumlösung, die aus 21 g Lithium und 220 g Methyljodid hergestellt wurde, umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch über eine Spaltrohrkolonne (Höhe 30 cm) destilliert. Man isolierte 39 g (19)
Ausbeute : 71% d. Th., Sdp. : 66°C/14 Torr.
NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 6.11 (doppeltes d, 2 H), 2.89 (m, 2 H), 1.68 (m, 1 H), 1.03 (m, 2 H), 0.63 (m, 3 H), 0.09-0.10 ppm (m, 2 H)

e) Cyclopropanierung des exo-endo-Bishomobarrelens (19)

Analog Bullvalen (4 a) und Monohomobarrelen (18) wurde auch (19) mit Diäthylzink und Dijodmethan cyclopropaniert (siehe 2.1 und 2.2.1 d).
In Abwandlung der Vorschrift wurden 27.6 g (0.21 mol) (19) in 100 ml Äther sowie 84 g (0.68 mol) Diäthylzink vorgelegt und 294 g (1.10 mol) Dijodmethan zugetropft. Nach der Aufarbeitung und Abtrennung des Lösungsmittels über eine 25 cm-Füllkörperkolonne wurde die Ausgangsverbindung (19) über eine Spaltrohrkolonne abdestilliert, der feste Rückstand in Pentan gelöst und nach abermaligem Abdestillieren des Lösungsmittels über eine Füllkörperkolonne bei 50°C und 1-2 Torr sublimiert.
Die Ausbeute betrug 21 g (69% d. Th.) (10).

f) Versuche zur Cyclopropanierung von endo-endo-(21a) und exo-endo-Tricyclo[3.2.2.$0^{2,4}$]non-6-en-dicarbonsäure-dimethylester (21 b)

(21 a) wurde aus dem Diels-Alder-Addukt von Cycloheptatrien und Maleinsäureanhydrid durch Veresterung erhalten.
19 g (0.10 mol) Anhydrid wurden in 80 ml Methanol gelöst, mit 5 ml konz. Schwefelsäure versetzt und 1 h gekocht. Nach Erkalten der Lösung zog man einen Teil des Methanols vorsichtig ab und goß dann auf Eis. Das ausfallende Produkt wurde in Äther aufgenommen, zweimal mit Natriumhydrogencarbonat, dreimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand i. Vak. destilliert.
Ausbeute : 20 g Dimethylester (21a) entsprechend 85% Ausbeute. Sdp.: 112-123°C/0.3 Torr.
NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) : δ = 5.78 m, 2 H), 3.52 (s, 6 H), 3.02 (m, 4 H), 0.91 (m, 2 H), 0.88 ppm (m, 2 H)

(21 b) wurde aus dem Diels-Alder-Addukt von Cycloheptatrien und Fumarylchlorid durch Verseifung zur Dicarbonsäure und anschließende Veresterung dargestellt.
Dabei wurde wie bei (21a) verfahren, die Ausbeuten waren ähnlich.
Sdp. 125-135°C/ 0.4 Torr
NMR-Spektrum (60 MHz, CCl_4) : δ = 5.75 (m, 2 H), 3.70 (s, 3 H), 3.60 (s, 3 H), 3.38-3.10 (m, 3 H), 2.82 (m, 1 H), 0.91 (m, 2 H), 0.10 ppm (m, 2 H)

Eine Cyclopropanierung konnte sowohl bei (21 a) als auch bei (21 b) mit Diazomethan/Kupfer(I)chlorid und nach der Simmons-Smith-Methode [37] nicht beobachtet werden.

2.3 Photochlorierung der Kohlenwasserstoffe [30]

a) Trishomobarrelen (10)

5 g (34.25 mmol) (10) wurden in 450 ml wasserfreiem Trichlorfluormethan gelöst, mit 5 g tert.-Butylhypochlorit (46.0 mmol) versetzt und in einer Umlauf-Bestrahlungsapparatur unter Durchleiten von Stickstoff und dauerndem Umpumpen bei -40°C 100 min bestrahlt. (Quarztauchkühler mit Corexfilter, 450 Watt Hg-Mitteldrucklampe Hanovia 479 A 36). Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der kristalline Rückstand sublimiert. Das Sublimat konnte durch präparative Gaschromatographie in vier Fraktionen mit den relativen Retentionszeiten 1.0, 2.1, 3.4 und 5.8 getrennt werden (20% DOW 710 auf Chromosorb W, 1 m-Teflonsäule, 160°C).

Fraktion 1 (rel. Retentionszeit 1.0) war Trishomobarrelen (10), Ausbeute : 0.34 g.

Fraktion 2 (rel. Retentionszeit 2.1) : 3 g (52% d.Th.) 1 Chlortrishomobarrelen (32). Schmp. 130°C. Strukturbeweis durch

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 2.26 (q, 1 H), 1.08 (m, 3 H), 0.92 (m, 3 H), 0.57 (m, 3 H), 0.19 ppm (m, 3 H).

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3080, 3025 und 3005 cm^{-1} (Cyclopropyl -ν-C-H); 2945, 2930 cm^{-1} (ν-C-H); 1038 cm^{-1} (Cyclopropyl-Def.); 815 cm^{-1} (ν-C-Cl).

Massenspektrum: Molekülionen bei m/e = 180 und 182. Intensitätsverhältnis 3 : 1.

Analyse : $C_{11}H_{13}Cl$ (180.68) Ber. C 73.13 H 7.25 Cl 19.62
Gef. C 73.29 H 7.22 Cl 19.64

Fraktion 3 (rel. Retentionszeit 3.4) : 1.12 g (16%) 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33) Schmp. : 141°C Strukturbeweis durch :

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 1.27 (m, 3 H), 1.03 (m, 6 H), 0.37 ppm (q, 3 H).

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3080, 3015 cm^{-1} (Cyclopropyl - ν -C-H) ; 815 cm^{-1} (ν-C-Cl)

Massenspektrum : Molekülionen bei m/e = 214, 216 und 218 , Intensitätsverhältnis 9 : 6 : 1

Analyse : $C_{11}H_{12}Cl_2$ (215,12) Ber. C 61,42 H 5,62 Cl 32,96
Gef. C 61,41 H 5,50 Cl 32,94

Fraktion 4 (rel. Retentionszeit 5,8) : 0,07 g (1%) 9,11-Dichlortetracyclo[3,3,3,$0^{2,4}$,$0^{6,8}$]undecan (33), Schmp. : 88°C. Strukturbeweis durch :

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 3.74 (doppeltes d, 2 H), 2,70 (m, 2 H), 2,28 (m, 2 H) , 1,16 (m, 2 H) , 0,81 (q, 1 H), 0,65 (m, 2 H), 0,46 (m, 1 H), 0,28 bis 0,14 ppm (m, 2 H) .

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3080, 3010 cm^{-1} (Cyclopropyl - ν -C-H) ; 2915, 2940 cm^{-1} (ν -C-H) ; 1038 cm^{-1} (Cyclopropyl-Def.) ; 815 cm^{-1} (ν -C-Cl)

Massenspektrum : Molekülionen bei m/e = 216, 218 und 220, Intensitätsverhältnis 9 : 6 : 1

Analyse : $C_{11}H_{14}Cl_2$ (217.14) Ber. C 60.48 H 6.50 Cl 32.65
Gef. C 60.45 H 6.36 Cl 32.38

Führte man die Photolyse bei höherer Temperatur (0°C) durch, dann stieg die Ausbeute dieser Verbindung auf ca. 5% an.

b) Trishomobullvalen (11)

1 g (5,81 mmol) (11) wurden in 80 ml Trichlorfluormethan gelöst, mit 0,62 g tert.-Butylhypochlorit (5,71 mmol) versetzt und in einer Bestrahlungsapparatur unter Durchleiten von Stickstoff 80 min wie unter a bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus wasserfreiem Methylenchlorid umkristallisiert .

Schmp. : 129°C

Ausbeute : 0.40 g 1-Chlortrishomobullvalen (31) (33% d. Th.)
0.13 g Ausgangsverbindung (11) wurden zurückgewonnen.

Strukturbeweis durch

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 1.32 (m, 6 H) ; 1.08 (m, 6 H), 0.73 ppm (m, 3 H)

IR-Spektrum: Charakteristische Banden bei 3080, 3004 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H) ; 1038 cm^{-1} (Cyclopropyl-Def.) ; 709 cm^{-1} (ν -C-Cl).

Massenspektrum : Molekülionen bei m/e = 206 und 208, Intensitätsverhältnis 3 : 1

Analyse : $C_{13}H_{15}Cl$ (206.72) Ber. C 75.74 H 7.31 Cl 17.15
Gef. C 74.39 H 7.16 Cl 18.70

2.4 C-H-Einschiebungsreaktionen von Dichlorcarben [50,30]

a) Trishomobarrelen (10)

Eine Mischung aus 100 mg (0.69 mmol) (10), 1,4 ml 60 proz. wäßr. Natriumhydroxid-Lösung, 0.1 ml Benzol und 2.0 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid wurde bei 40-50°C mit einem "Turbomax"-Rührer durchmischt. Man tropfte 0.60 ml Chloroform zu und rührte die Mischung insgesamt 6 h . Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Natriumsulfat dampfte man das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisierte den festen Rückstand aus n-Hexan um. Die Ausbeute betrug 100 mg (65% d. Th.) 1-Dichlormethyltrishomobarrelen (36) Schmp. : 74°C.

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 5.62 (s, 1 H), 2.35 (q, 1 H), 0.83 (m, 6 H), 0.60 (m, 3 H), 0.10 ppm (m. 3 H).

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3090, 3030, 3020 cm^{-1} (Cyclopropyl-ν-C-H); 2085, 2935 cm^{-1} (ν-C-H); 740 cm^{-1} (ν-C-Cl).

Massenspektrum : Molekülionen bei m/e = 228, 230, 232, Intensitätsverhältnis 9 : 6 : 1

Analyse : $C_{12}H_{14}Cl_2$ (229.2) Ber. C 62.90 H 6.16 Cl 30.94
Gef. C 63.09 H 6.12 Cl 31.00

b) Trishomobullvalen (11)

(11) wurde nach der unter a) beschriebenen Methode umgesetzt. Aus 515 mg (6 mmol) (11), 6 ml 50 proz. wäßr. Natriumhydroxid-Lösung, 0.60 ml Benzol und 12 mg Triäthylbenzylammoniumchlorid erhielt man nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan 450 mg (60% d. Th.) 1-Dichlormethyltrishomobullvalen (35), Schmp. : 91°C.

NMR-Spektrum : (100 MHz, CCl_4) : δ = 5.79 (s, 1 H), 1.11 (m, 6 H), 0.87 (m, 6 H), 0.65 ppm (m, 3 H)

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3078, 3010, 2997 cm^{-1} (ν-C-H, Cyclopropyl - ν-C-H); 719 cm^{-1} (ν-C-Cl).

Massenspektrum : Molekülionen bei m/e = 254, 256, 258, Intensitätsverhältnis 9 : 6 : 1

Analyse : $C_{14}H_{16}Cl_2$ (255.2) Ber. C 65.89 H 6.31 Cl 27.78
Gef. C 66.01 H 6.23 Cl 27.63

2.5 Versuche zur Hydrolyse der Dichlormethylderivate von (10) und (11)

a) 1-Dichlormethyltrishomobullvalen (35)[52]

Eine Lösung von 80 mg (35) und 60 mg Natriumformiat in 5 ml 50 proz. wäßr. Äthanol wurde 72 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des Äthanols extrahierte man den Rückstand mit Äther, wusch

die ätherische Lösung nacheinander mit ges. Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser, trocknete über Natriumsulfat und dampfte den Äther i. Vak. ab. Rückstand 50 mg Ausgangsmaterial (35).

In einem zweiten Versuch wurde eine Mischung von 50 mg (35), 100 mg Silbernitrat, 5 ml 50 proz. Kaliumhydroxid-Lösung und 5 ml Äthanol 24 h auf 80-90°C erhitzt und wie oben aufgearbeitet. Ausbeute : 30 mg Ausgangsverbindung (35). Beim Ansäuern der alkalischen wäßr. Lösung fiel keine Carbonsäure aus.

b) 1-Dichlormethyltrishomobarrelen (36) [53]

80 mg (0.35 mmol) (36) wurden in 25 ml wasserfreiem Methanol gelöst, mit 375 mg (2.20 mmol) Silbernitrat versetzt und 12 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde filtriert und im Vakuum eingeengt. Es konnten jedoch nur 50 mg Ausgangsverbindung (36) zurückgewonnen werden.

2.6 Reaktion mit Metallcyaniden

a) 1-Chlortrishomobullvalen (31) [55,57]

2.40 g (11.60 mmol) (31) wurden in 5 ml wasserfreiem Dimethylformamid gelöst, mit 1.50 g (16.75 mmol) Kupfer(I)cyanid versetzt und unter Stickstoffatmosphäre zuerst 5 h auf 90°C und dann 1 h auf 120°C erhitzt. Nach dem Erkalten goß man die Reaktionslösung in eine Mischung von 5 ml Äthylendiamin und 15 ml Wasser. Es wurde mit Benzol extrahiert und die organische Phase zweimal mit 10 ml 10 proz. Natriumcyanid und dreimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen der benzolischen Lösung über Natriumsulfat wurde das Benzol abgezogen und der Rückstand bei 100°C und 0.5 Torr sublimiert. Ausbeute : 750 mg (33% d.Th.) 1-Cyanotrishomobullvalen (37), Schmp.: 179°C

(Die Kristalle wandeln sich zwischen 120° und 150° von Quadern zu Nadeln um).

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4): 1.12 (m, 3 H), 1.04 (m, 3 H), 0.91 (m, 6 H), 0.66 ppm (m, 3 H)

IR-Spektrum: Charakteristische Banden bei 3080, 3000 cm^{-1} (Cyclopropyl-ν-C-H), 2220 cm^{-1} (ν-C≡N)

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 197

Analyse: $C_{14}H_{15}N$ (197.29) Ber. C 85.23 H 7.66 N 7.10
Gef. C 83.51 H 7.66 N 7.03

100 mg (0.49 mmol) (31) wurden in eine 80°C warme Suspension von 30 mg (0.61 mmol) Natriumcyanid in 2 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid gegeben. Die Mischung erwärmte man noch 1 h auf 140°C, gab sie nach dem Erkalten auf 10 ml Wasser, extrahierte mit Äther, wusch die Ätherphase zweimal mit 10 ml 5 proz. Salzsäure, um eventuell entstandene Isonitrile zu zerstören, anschließend mit gesättigter Natriumchoridlösung und trocknete über Calciumchlorid. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden 30 mg (31% d. Th.) 1-Cyanotrishomobullvalen (37) erhalten, die noch sehr stark mit Zersetzungsprodukten des Dimethylsulfoxids verunreinigt waren.

b) 1-Chlortrishomobarrelen (32)

100 mg (0.55 mmol) (32) und 55 mg (0.6 mmol) Kupfer(I)cyanid wurden wie unter a) beschrieben in 0.5 ml Dimethylformamid bei 70°C ungesetzt und wie üblich aufgearbeitet.

Ausbeute: 66 mg (70% d. Th.) 1-Isocyanotrishomobarrelen (38)
Schmp.: 142°C (Umwandlung der Kristalle bei 90-100°C).

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4): δ = 2.33 (q, 1 H), 1.01 (m, 3 H), 0.84 (m, 3 H), 0.59 (m, 3 H), 0.20 ppm (m, 3 H)

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3085, 3030, 3015 cm^{-1} (Cyclopropyl-ν-C-H) ; 2950 cm^{-1} (ν -C-H), 2130 cm^{-1} (ν -N=C)

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 171

Analyse : $C_{12}H_{13}N$ (171.25) Ber. C 84.17 H 7.65 N 8.18
Gef. C 83.24 H 7.80 N 9.93

20 mg (38) wurden in 0.5 ml Methanol und 0.5 ml 10 proz. Salzsäure gelöst und 1 h auf 60°C erwärmt. Danach wurde im Vakuum eingeengt, mit 2 ml 20 proz. Natriumhydroxid-Lösung versetzt und mit wenig Äther extrahiert. Nach Abziehen des Äthers im Vakuum wurden 5 mg 1-Amminotrishomobarrelen (45) isoliert.

2.7 Darstellung von Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39)

a) Verseifung von (37) in Äthylenglykol [59]

0.10 g (0.5 mmol) (37) wurden in 1 ml Äthylenglykol gelöst, mit 0.6 g (10.7 mmol) Kaliumhydroxid und 0.5 ml Wasser (3.54 mmol) versetzt und 5 h auf 140°C erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnte man die Lösung mit 3 ml Wasser, säuerte mit 10 proz. Salzsäure an und extrahierte mit Äther. Nach Einengen der Lösung wurde der Rückstand bei 0.5 Torr und 100°C sublimiert.

Ausbeute : 35 mg (32% d.Th.) Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39), Schmp. : 174°C.

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8.74 (breites s, 1 H, tauscht mit D_2O aus), 1.24 (m, 3 H), 1.10 (m, 9 H), 0.66 ppm (m, 3 H).

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3080, 3010 cm^{-1} (Cyclopropyl - ν -C-H), 1695 cm^{-1} (ν -C=O)

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 216

Analyse : $C_{14}H_{16}O_2$ (216.29) Ber. C 77.74 H 7.46
Gef. C 77.70 H 7.51

b) Verseifung von (37) in wässrigem Äthanol

0.10 g (0.50 mmol) (37) wurden in 2 ml Äthanol gelöst, mit 0.60 (10.70 mmol) Kaliumhydroxid und 0.5 ml (3.54 mmol) Wasser 72 h unter Rückfluß gekocht. Nach beendeter Ammoniak-Entwicklung wurde das Äthanol im Vakuum destilliert, die eingeengte Probe mit Wasser verdünnt, mit 10 proz. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt man 40.6 mg (37% d. Th.) Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39).

c) Umsetzung von (37) mit Schwefelwasserstoff [60]

In einem dickwandigen Bombenrohr wurden 0.5 g (2.5 mmol) (37) in 10 ml wasserfreiem Äthanol gelöst und in diese Lösung 20 min lang bei $-78^{\circ}C$ Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach der Zugabe von 50 mg Kalium wurde das Rohr abgeschmolzen und 48 h auf $70^{\circ}C$ erwärmt. Beim Abkühlen kristallisierte 1-Thioamidotrishomobullvalen (40) aus. Zur Identifizierung wurden 50 mg entnommen. Schmp. : $164^{\circ}C$.

NMR-Spektrum (100 MHz $CDCl_3$) : δ = 1.24 (m, 3 H), 1.11 (m, 6 H), 0.94 (m, 3 H), 0.62 ppm (m, 3 H)

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3080, 2995 cm^{-1} (Cyclopropyl-ν-C-H) ; 3400, 3350, 3250, 3145 cm^{-1} (ν-N-H); 1610 cm^{-1} (δ-N-H).

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 231

Analyse : $C_{14}H_{17}NS$ (231.36) Ber. C 72.68 H 7.40 N 6.05 S 13.86
Gef. C 72.58 H 7.48 N 5.98 S 13.75

Der restliche Inhalt des Bombenrohres wurde ohne weitere Aufarbeitung mit 20 ml 50 proz. Kaliumhydroxid-Lösung versetzt und 18 h unter Rückfluß erhitzt. Danach arbeitete man wie unter a) beschrieben auf. Ausbeute : 400 mg Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39) (72.8 % d. Th.).

2.8 Versuche zur Enantiomerentrennung der Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39) [61]

a) 128 mg (0.45 mmol) Dehydroabietylamin wurden in 1.5 ml Methanol gelöst und mit 97 mg (0.45 mmol) (39) versetzt. Die gerührte Lösung verdünnte man langsam mit 0.8 ml Wasser und ließ sie 7 h bei 10°C stehen. Die isolierten Kristalle (120 mg, Schmp. 96°C) wurden in 2.8 ml Methanol gelöst, langsam mit 0.5 ml Wasser versetzt und bei 10°C 8 h stehen gelassen. Die dabei anfallenden Kristalle (47 mg, Schmp. 98°C) wurden abermals in 1.5 ml Methanol gelöst und mit 0.2 ml Wasser versetzt. Nach 10 h konnten 20 mg des Dehydroabietylammoniumsalzes der Trishomobullvalyl-1-carbonsäure isoliert werden. Schmp. 99°C.

b) Zu 1 ml gesättigter Natriumcarbonatlösung wurden 20 mg des Dehydroabietylammoniumsalzes und 1 ml Äther gegeben. Man schüttelte so lange, bis sich das Salz gelöst hatte, trennte die Ätherphase ab und wusch noch dreimal mit 5 ml Äther. Danach wurde die wäßr. Phase mit 10 proz. Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Eindampfen des Äthers i. Vak. erhielt man 5 mg (+)Trishomobullvalyl-1-carbonsäure.
$[\alpha]_{313\ Hg}^{25} = 9.28$.

2.9 Darstellung der Brückenkopfamine

a) 1-Aminotrishomobullvalen (44)

100 mg (0.48 mmol) Trishomobullvalylchlorid (31) wurden in 0.5 ml wasserfreiem Äther gelöst und in einem Bombenrohr mit ca. 2 ml flüssigem Ammoniak 24 h lang auf 40°C erwärmt. Nach vorsichtigem Abdampfen des Ammoniaks wurde der Rückstand in 2 ml 10 proz. Salzsäure gelöst und dreimal mit je 1 ml Äther extrahiert.

Danach brachte man die wäßr. Lösung mit 10 proz. Kalilauge auf p_H 10-12 und schüttelte dreimal mit je 1 ml Äther aus. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Kaliumhydroxid und Abdestillieren des Äthers über eine kleine Füllkörperkolonne (25 cm Länge), konnte der Rückstand bei 60°C und 0.5 Torr sublimiert werden.

Ausbeute : 75 mg (82% d. Th.) 1-Aminotrishomobullvalen (44).

Schmp. 151°C.

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) δ = 1.19 (m, 6 H), 0.92 (m, 3 H), 0.59 (d, 3 H), 0.50 (s, 3 H), 1.46 ppm (s, 2 H, tauscht mit D_2O aus).

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3075, 2985 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H), 3420 cm^{-1} (ν -N-H), 1570 cm^{-1} (δ -N-H).

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 187

Analyse : $C_{13}H_{17}N$ (187.29) Ber. C 83.37 H 9.15 N 7.48
Gef. C 80.70 H 9.21 N 7.51

b) 1-Aminotrishomobarrelen (45)

1.3 g (7.2 mmol) 1-Chlortrishomobarrelen (32) wurden in 1 ml wasserfreiem Äther gelöst und in einem Bombenrohr mit 8 ml Ammoniak 100 h lang auf 60°C erwärmt. Die Reaktion war beendet, wenn beim Abkühlen kein Chlorid (32) auskristallisierte, sondern sich zwei flüssige Phasen bildeten. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter a) beschrieben.

Ausbeute : 1.05 g (90% d. Th.) 1-Aminotrishomobarrelen (45).

Schmp. : 71°C

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : 2.28 (q, 1 H), 0.85 (m, 3 H), 0.51 (m, 3 H), 0.30 (q, 3 H), 0.03 (m, 3 H), 1.20 ppm (s, 2 H, tauscht mit D_2O aus).

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3075, 3005 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H), 2905 cm^{-1} (ν -C-H), 3345, 3250 cm^{-1} (ν -N-H), 1590 cm^{-1} (δ-N-H).

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 161

Analyse : $C_{11}H_{15}N$ (161.25) Ber. C 81.94 H 9.38 N 8.69
Gef. C 80.80 H 9.21 N 8.54

2.10 Darstellung der Brückenkopfalkohole

a) 1-Hydroxytrishomobullvalen (41)

100 mg Chlorid (0.48 mmol) (31) wurden in 20 ml Dioxan gelöst, mit 10 ml 10 proz. Natriumhydroxid-Lösung versetzt und 6 h auf 60°C erwärmt. Danach destillierte man den größten Teil des Lösungsmittels über eine Kolonne ab und schüttelte den Rest mit Äther aus. Die Lösung wurde über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand bei 0.2 Torr und 100°C sublimiert.

Ausbeute : 77 mg (85% d. Th.) 1-Hydroxytrishomobullvalen (41).

Schmp. : 186°C (im geschlossenen Rohr unter Zersetzung).

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 1.15 (m, 3 H), 1.07 (m, 3 H), 0.78 (m, 6 H), 0.58 (m, 3 H), 1.65 ppm (s, 1 H, tauscht mit D_2O aus)

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3350 cm^{-1} (ν -O-H), 3075, 2975 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H).

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 188

Analyse: $C_{13}H_{16}O$ (188.30) Ber. C 82.93 H 8.56
Gef. C 82.98 H 8.65

b) 1-Hydroxytrishomobarrelen (42)

90 mg (0.5 mmol) Chlorid (32) wurden wie unter a) beschrieben solvolysiert. Dabei entstanden 73.6 mg (91 % d. Th) 1-Hydroxytrishomobarrelen (42). Schmp.: 119°C.

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4): δ = 2.25 (m, 1 H), 0.92 (m, 3 H), 0.56 (m, 6 H), 0.11 (m, 3 H), 2.19 ppm (1, 1 H, tauscht mit D_2O aus).

IR-Spektrum: Charakteristische Banden bei 3230 cm^{-1} (ν -O-H), 2920, 2900 cm^{-1} (ν -C-H).

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 162

Analyse: $C_{11}H_{14}O$ (162.24) Ber. C 81.44 H 8.70
Gef. C 81.40 H 8.72

c) 1,5-Dihydroxytrishomobarrelen (43)

0.9 g (0.42 mmol) Chlorid (33) wurden wie unter a) beschrieben solvolysiert. In Abwandlung der Methode extrahierte man das Reaktionsgemisch wegen der schlechten Löslichkeit von (43) in Äther mit Methylenchlorid. Das Produkt wurde durch Sublimation bei 0.1 Torr und 120°C gereinigt und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert.

Ausbeute: 0.60 g (81% d. Th.) 1,5-Dihydroxytrishomobarrelen (43)
Schmp.: 201°C.

NMR-Spektrum (100 MHz, Pyridin-d^5): δ = 1.24 (m, 3 H), 0.95 (m, 6 H), 0.22 (m, 3 H), 6.41 ppm (s, 2 H)

IR-Spektrum: Charakteristische Banden bei 3290 cm^{-1} (ν -O-H), 3085, 3010 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H).

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 178

Analyse: $C_{11}H_{14}O_2$ (178.24) Ber. C 74.13 H 7.92
Gef. C 74.10 H 7.93

2.11 Darstellung der Brückenkopffluoride

a) 1-Fluortrishomobarrelen (47) [65, 66]

200 mg (1.23 mmol) Alkohol (42) wurden in 2 g [2-Chlor-1,1,2-trifluoräthyl]diäthylamin gelöst und 2 h unter Stickstoffatmosphäre auf 70°C erhitzt. Danach goß man das Reaktionsgemisch auf Wasser und extrahierte dreimal mit je 5ml n-Hexan. Die organische Phase wurde mit Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel bis auf ca. 2 ml über eine 1 m-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rest gaschromatographisch (1 m-Teflonsäule, 20% DOW 710 auf Chromosorb W) getrennt. Man erhielt zwei Fraktionen mit den relativen Retentionszeiten 1.0 und 2.2. Die Fraktion mit der Retentionszeit 2.2 bestand aus einem Gemisch von 1-Hydroxytrishomobarrelen (42) und 1-Chlortrishomobarrelen (32).
Ausbeute : 20 mg (Verhältnis ca. 1 : 1).

Die Fraktion mit der relativen Retentionszeit 1.0 bestand aus 1-Fluortrishomobarrelen (47).
Ausbeute : 80 mg (40% d.Th.) Schmp. : 106°C (im geschlossenen Rohr)
NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 2.26 (m, 1 H), 0.99 (m, 3 H), 0.72 (m, 6 H), 0.20 ppm (m, 3 H).
IR-Spektrum : Charakteristische Bande bei 3085, 3015 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H), 2915 cm^{-1} (ν -C-H).
Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 164

Analyse : $C_{11}H_{13}F$ (164.23) Ber. C 80.45 H 7.98 F 11.57
Gef. C 79.84 H 8.04 F 11.80

b) 1,5-Difluortrishomobarrelen (48)

Wie unter a) beschrieben wurden 0.60 g (3.37 mmol) (43) in 6 g [2-Chlor-1,1,2-trifluoräthyl]diäthylamin gelöst und wie üblich aufgearbeitet. Bei der gaschromatographischen Trennung (1 m-Teflonsäule, 20% DOW 710 auf Chromosorb W) erhielt man 3 Fraktionen

mit den relativen Retentionszeiten 1.0, 1.9 und 3.7 .
Die Fraktion mit der Retentionszeit 3.7 bestand aus 30 mg (12 %) 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33), die Fraktion mit der Retentionszeit 1.9 aus 4 g (4% d.Th.) 1-Chlor-5-fluor-trishomobarrelen (49). Nachgewiesen durch :

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 198 und 200. Intensitätsverhältnis 3 : 1

Die Fraktion mit der Retentionszeit 1.0 bestand aus 1,5-Difluortrishomobarrelen (48).

Ausbeute : 240 mg (39% d.Th.) Schmp. : 169°C (im geschlossenen Rohr)

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 1.22 (m, 3 H), 0.96 (m, 6 H), 0.36 ppm (m, 3 H).

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3090, 3020 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H).

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 182

Analyse : $C_{11}H_{12}F_2$ (182.22) Ber. C 72.51 H 6.64 F 20.85
Gef. C 72.35 H 6.63 F 20.60

2.12 Dehydratisierung des Alkohols (42) [68]

200 mg (1.23 mmol) Alkohol wurden in 4 ml trockenem Äther gelöst, mit 0.50 g Magnesiumperchlorat und einer Spur p-Toluolsulfonsäure versetzt und 5 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Man schüttelte die Reaktionsmischung dreimal mit je 2 ml Wasser aus und destillierte den Äther über eine Kolonne ab. Der Rückstand wurde auf eine SiO_2-Dickschichtplatte (2 mm) mit Cyclohexan als Laufmittel getrennt. Man erhielt fünf Zonen mit den R_f-Werten 0.05, 0.24, 0.30, 0.42 und 0.51.
Bei den mittleren drei Zonen reichte die isolierte Menge für eine Identifizierung nicht aus. Die Zone mit dem R_f-Wert 0.05 ergab

20 mg Ausgangsverbindung (42), die mit dem R_f-Wert 0.51 ergab 35 mg (20% d. Th.) Trishomobarrelen (10).

2.13 Versuche zur Darstellung eines Propellans aus 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33) [70]

1.5 g Kalium und 0.3 g Natrium wurden in wasserfreiem Toluol in einem flammengetrockneten Rundkolben unter Argonatmosphäre zusammengeschmolzen. 0.5 g dieser Legierung überführte man in einen ebenfalls mit der Flamme getrockneten 25 ml-Zweihalskolben, der 5 ml wasserfreies Cyclohexan (über Lithiumaluminiumhydrid getrocknet) und einen glasummantelten Magnetrührer enthielt. Nach Zusatz von 0.2 g Dichlorid (33) wurde unter ständigem Rühren so viel wasserfreies Äthanol zugetropft bis sich sämtliches Metall aufgelöst hatte (5 ml). Danach versetzte man mit Wasser und trennte die organische Phase ab. Sie wurde über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des größten Teils des Cyclohexans gaschromatographisch getrennt (2 m, 20% DOW 200 auf Kieselgur). Als einziges Produkt konnten 90 mg (66% d. Th.) Trishomobarrelen isoliert werden.

2.14 Versuch zur Darstellung von 1,5-Dibromtrishomobarrelen (52) [71]

In einem trockenen 50 ml-Rundkolben wurden 25 ml Dibrommethan und 96 mg (0.6 mmol) Brom zusammen mit 80 mg Aluminiumfolie (3.0 mmol) 30 min lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur setzte man 300 mg (33) (1.40 mmol) zu und rührte 20 min, bevor man die Reaktionsmischung auf Eis goß. Die organische Schicht wurde abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungs-

mittels i. Vak. blieb ein dunkelbraunes Öl zurück, daß nicht das gewünschte Produkt (52) enthielt; denn das NMR-Spektrum zeigte keine Cyclopropan-Protonen.

2.15 Darstellung der freien Brückenkopfcarbeniumionen [76]

a) 1-Trishomobullvalyl-Kation (57)

1 g Antimonpentafluorid (SbF_5) (4.6 mmol) wurden in 2 ml Sulfurylchlorfluorid (SO_2ClF) bei 0°C gelöst. Diese Lösung wurde bei allen folgenden Versuchen zur Erzeugung der Kationen verwendet.

20 mg (0.097 mmol) 1-Chlortrishomobullvalen (31) wurden in 0.5 ml SO_2ClF in einem NMR-Röhrchen bei 0°C suspendiert und auf -78°C abgekühlt. Zu dieser Suspension gab man tropfenweise und unter ständigem Rühren mit einem Glasstab 0.2 ml ebenfalls auf -78°C gekühlte SbF_5-SO_2ClF-Lösung. Das suspendierte Chlorid löste sich und es entstand eine dunkelbraune klare Lösung. Tetramethylsilan in einer abgeschmolzenen Glaskapillare von ca. 1 mm Durchmesser wurde als externer Standard der Probe zugesetzt und von dieser Probe NMR-Spektren in 10°C-Schritten von -60°C bis -30°C aufgenommen.

NMR-Spektrum (100 MHz, SO_2ClF, -60°C): δ = 3.58 (m, 3 H), 3.18 (breites d, 6 H), 2.09 (breites s, 3 H), 1.66 ppm (s, 3 H).

b) 1-Trishomobarrelyl-Kation (53)

20 mg (0.11 mmol) 1-Chlortrishomobarrelen (32) wurden in gleicherweise wie unter a) beschrieben umgesetzt und NMR-Spektren in 10°C-Schritten von -60°C bis -10°C gemessen.

NMR-Spektrum (100 MHz, SO_2ClF, -60°C): δ = 3.72 (q, 3 H), 3.47 (q, 3 H), 3.14 (q, 4 H), 2.34 ppm (q, 3 H).

c) 1,5-Trishomobarrelyl-Dikation (69)

Ebenfalls wie unter a) beschrieben, wurden 15 mg (0.069 mmol) 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33) und 0.2 ml SbF_5-SO_2ClF-Lösung umgesetzt und NMR-Spektren in 10°C-Schritten von −60°C bis 0°C gemessen.

NMR-Spektrum (100 MHz, SO_2ClF, −60°C): δ = 3.75 (t, 6 H), 3.41 (q, 3 H), 2.55 ppm (q, 3 H).

2.16 Reaktion der Carbeniumionen mit Kohlenmonoxid [76,78]

a) 1-Trishomobullvalyl-Kation (57)

113.9 mg (0.55 mmol) Chlorid (31) wurden in einem trockenen 5-ml-Zweihalskolben mit Gaseinleitungsrohr und Trockenrohr (gefüllt mit granuliertem Phosphorpentoxid) in 0.6 ml SO_2ClF suspendiert und bei −78°C in der gleichen Weise wie unter 2.15 a) beschrieben mit 0.40 ml SbF_5-SO_2ClF-Lösung versetzt. Danach wurde Kohlenmonoxid durch ein mit granuliertem Phosphorpentoxid gefülltes Rohr in diese Lösung geleitet. Die braune Lösung färbte sich dabei stark dunkel.

Nach 4 h brach man die Reaktion ab und überführte die Reaktionsmischung mit einer gekühlten Pipette in eine ebenfalls auf −78°C gekühlte Natriummethylat-Lösung, die aus 1 g Natrium und 20 ml Methanol hergestellt worden war. Nach ca. 15 min hatte sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Sie wurde mit 20 ml Wasser versetzt, 30min unter Rückfluß erwärmt, der Rückstand abfiltriert und das Filtrat fünfmal mit je 10 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel über eine Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand sublimiert (50°, 0.5 Torr).

Ausbeute: 70 mg (65% d.Th.) 1-Methoxytrishomobullvalen (59)

Schmp. : 72°C (im geschlossenen Rohr)

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 3.32 (s, 3 H), 1.09 (m, 6 H), 0.89 (m, 6 H), 0.61 ppm (m, 3 H)

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3075, 2995, 2980 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H), 2815, 2935 cm^{-1} (ν -C-H), 1075 cm^{-1} (ν -C-O) .

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 202

Analyse : $C_{14}H_{18}O$ (202.3) Ber. C 83.12 H 8.96
C 83.03 H 8.72

Nach dem Abdestillieren des Methanols aus der wäßr. Phase wurde diese mit konz. Salzsäure angesäuert und fünfmal mit Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wurden i. Vak. eingeengt. Der Rückstand enthielt neben einer geringen Menge einer nicht weiter identifizierten, sehr flüchtigen und sehr stechend riechenden Substanz Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39).
Ausbeute :ca. 10 mg , entsprechend 9% d. Th.

b) 1-Trishomobarrelyl-Kation (53)

179 mg (0.99 mmol) Chlorid (32) wurden wie unter 2.15 a) in 0.6 ml SO_2ClF suspendiert und mit 0.8 ml SbF_5-SO_2ClF-Lösung versetzt. Man leitete Kohlenmonoxid ein, wobei bereits nach 1 h aus der braunen Lösung ein heller Niederschlag ausfiel. Nach 8 h wurde die Reaktion abgebrochen und die Mischung analog wie unter 2.16 a) beschrieben, mit einer Lösung von 2 g Natrium in 30 ml Methanol aufgearbeitet. Aus dem Pentanextrakt wurden 45 mg (24% d. Th.) 1-Methoxytrishomobarrelen (54) isoliert , Schmp.: 35°C.

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4) : δ = 3.29 (s, 3 H), 2.24 (m, 1 H), 0.88 (m, 3 H), 0.57 (m, 6 H), 0.11 ppm (m, 3 H).

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3080, 3010, 2985 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H), 2905, 2930, 2820 cm^{-1} (ν -C-H), 1102 cm^{-1} (ν-O-C).

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 176

Analyse : $C_{12}H_{16}O$ (176.26 Ber. C 81.77 H 9.15
Gef. C 81.81 H 9.06

Aus dem Ätherextrakt wurden 100 mg (53% d. Th.) Trishomobarrelyl-1-carbonsäure (56) isoliert. Schmp. : 210°C.

NMR-Spektrum (100 MHz, $CDCl_3$) : δ = 2.49 (q, 1 H), 0.95 (m, 3 H), 0.82 (m, 3 H), 0.67 (m, 3 H), 0.22 (m, 3 H), 9.86 ppm (s, 1 H, tauscht mit D_2O aus).

IR-Spektrum : Charakteristische Banden bei 3080, 3010 cm^{-1} (Cyclopropyl- ν -C-H), 2910 cm^{-1} (ν -C-H), 1690 cm^{-1} (ν -C=O).

Massenspektrum : Molekülion bei m/e = 190

Analyse : $C_{12}H_{14}O_2$ (190.25) Ber. C 75.76 H 7.42
Gef. C 75.80 H 7.37

c) 1,5-Trishomobarrelyl-Dikation (69)

131.4 mg (0.61 mmol) Dichlorid (33) wurden in 0.6 ml SO_2ClF suspendiert und wie unter 2.15 a) mit 1 ml SbF_5-SO_2ClF-Lösung versetzt. Man leitete Kohlenmonoxid ein, wobei schon nach 10 min aus der hellbraunen Lösung ein heller Niederschlag ausfiel. Nach 4 h wurde die Reaktion abgebrochen, da der entstandene Niederschlag das Glaseinleitungsrohr verstopfte. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 2.16 a) beschrieben mit einer Lösung von 3 g Natrium in 40 ml Methanol. Aus dem Pentanextrakt wurden ca. 5 mg 1-Methoxytrishomo-

barrelen (54) isoliert, das aus der Verunreinigung des Dichlorids (33) mit Monochlorid (32) stammte.

Der Ätherextrakt enthielt 105 mg (73.5 % d. Th.) Trishomobarrelyl-1,5-dicarbonsäure (66). Kein Schmp., Zersetzung bei 230°C.

NMR-Spektrum (100 MHz, DMSO-d^6): δ = 0.49 (m, 9 H), −0.16 (m, 3 H), 11.75 ppm (s, 2 H, tauscht mit D_2O aus).

IR-Spektrum: Charakteristische Banden bei 3075, 3010 cm^{-1} (Cyclopropyl-ν-C-H), 1695 cm^{-1} (ν-C=O).

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 234

50 mg Dicarbonsäure (66) wurden in 0.5 ml Äther suspendiert und so lange tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan versetzt, bis sich die Carbonsäure (66) gelöst hatte. Danach wurde der Äther abgezogen, der Rückstand bei 0.2 Torr und 80°C sublimiert und aus n-Hexan umkristallisiert.
Ausbeute: 40 mg (71.4% d. Th.) Trishomobarrelyl-1,5-dicarbonsäuredimethylester (68). Schmp.: 90°C.

NMR-Spektrum (100 MHz, CCl_4): δ = 3.67 (s, 6 H), 0.98 (m, 3 H), 0.89 (m, 6 H), 0.25 ppm (m, 3 H).

IR-Spektrum: Charakteristische Banden bei 3080, 3010 cm^{-1} (Cyclopropyl-ν-C-H), 2955 cm^{-1} (ν-C-H), 1734 cm^{-1} (ν-C=O).

Massenspektrum: Molekülion bei m/e = 262

Analyse: $C_{15}H_{18}O_4$ (262.31) Ber. C 68.69 H 6.92
Gef. C 68.52 H 6.88

3 Beschreibung der kinetischen Untersuchungen

3.1 Titrimetrische Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeiten

a) 1-Chlortrishomobarrelen (32)

Probemessungen hatten ergeben, daß nicht nur 1-Chlortrishomobullvalen, sondern auch 1-Chlortrishomobarrelen sehr schnell solvolysiert. Daher mußte zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten eine Methode gewählt werden, die es gestattete, auch kurze Halbwertszeiten zu messen.

Dazu verwendete man ein doppelwandiges Gefäß, das aus einem auswechselbaren Einsatz und einem thermostatisierbaren äußeren Mantel bestand. In einem derartigen Einsatz wurde eine genau bekannte Menge Natronlauge vorgelegt; mit einer ebenfalls thermostatisierten Injektionsspritze (siehe Abb. 20) gab man eine genau abgemessene Menge einer Lösung des Brückenkopfchlorids zu und bestimmte anhand des Farbumschlags eines in der Lösung vorgelegten Indikators die Zeit bis zur Neutralisation der Lauge.

Zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten von (32) in 80 proz. wäßr. Dioxan ging man im Einzelnen folgendermaßen vor : Zunächst stellte man vier Ausgangslösungen her, die bei allen folgenden Messungen benutzt wurden.

Lösung 1 : 100 ml 0.04 M Lösung von 1-Chlortrishomobarrelen in wasserfreiem Dioxan

Lösung 2 : 100 ml 0.04 N Natronlauge in 60 proz. wässrigem Dioxan

Lösung 3 : 100 ml 60 proz. wässriges Dioxan

Lösung 4 : 10 ml 0.01 proz. Bromthymolblau-Lösung in 80 proz. wässrigem Dioxan. Farbumschlag : p_H 7.6-6.0

Das verwendete Dioxan wurde vorher unter Stickstoffatmosphäre über Natrium entwässert und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Das

bidestillierte Wasser wurde durch Aufkochen unter Durchleiten von Stickstoff vom Kohlendioxid befreit.

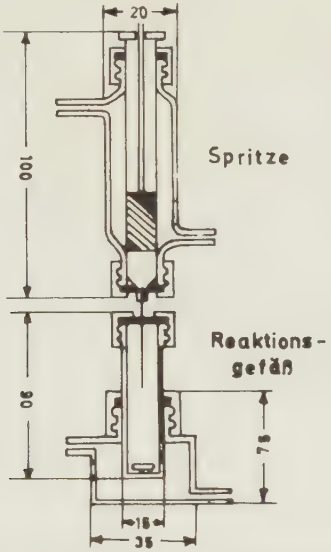


Abb. 21 : Gefäß zur Messung von Solvolysegeschwindigkeiten reaktiver Halogenide.

In je einen Reaktionsgefäßeinsatz, der einen kleinen teflonummantelten Rührmagneten (7 x 3 mm) enthielt, gab man aus einer Mikrobürette 0,10, 0,20, 0,30 usw. bis 0,80 ml 0,04 N Natronlauge (Lösung 2) und füllte mit Lösung 3 ebenfalls aus einer Mikrobürette zu jeweils 1 ml auf. So erhielt man 8 Proben mit genau bekannten unterschiedlichen Mengen Natriumhydroxid in 60 proz. wäßr. Dioxan. Den Proben wurden je zwei Tropfen Indikatorlösung (Lösung 4) zugesetzt, die Gefäße mit durchbohrten "Sovirel"-Schraubkappen (SVL 15) und 3 mm starken, auf der Innenseite teflonisierten Silicongummidichtungen verschlossen und die erste Probe im Ummantelungsgefäß befestigt. Mit Hilfe eines Thermostaten stellte man die gewünschte Meßtemperatur ein.

Die Spritze füllte man jetzt mit 1 ml der Lösung 1 und brachte sie in verschlossenem Zustand (mittels einer Silikongummidichtung an der Nadel) durch Anschließen an denselben Thermostaten ebenfalls auf die Meßtemperatur. Nach 10 min versah man sie mit einer trockenen Kanüle, mit dieser wurde die Silikongummimembran des Reaktionsgefäßes durchstoßen und die Lösung 1 in die heftig gerührte Natronlauge (Lösung 2 und 3) gespritzt [x]. Gleichzeitig startete man eine Stoppuhr und maß die Zeit bis zum Umschlag des Indikators. Man wiederholte diese Prozedur mit den übrigen sieben Proben und erhielt so für die unterschiedlichen Mengen an Natronlauge acht verschiedene Zeiten bis zum Umschlag des Indikators. Es wurden insgesamt sechs derartige Meßreihen durchgeführt, je zwei bei drei verschiedenen Temperaturen (35,3, 45,1 und 55,1 °C). Vor Beginn und nach Beendigung jeder Meßreihe, sowie jeweils nach dem vierten Meßpunkt wurde mit einem Thermometer die Reaktionstemperatur in einem gefüllten und thermostatisierten Reaktionsgefäß bestimmt.

Die Auswertung der ermittelten Meßdaten nahm man an Hand der integrierten Form des Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung vor (Gleichung (XVII)).

$$k\ [(v_o - v)/\ v_o\ ] = k_{(T)} \cdot t \qquad \text{(XVII)}$$

Darin ist $k_{(T)}$ die zu ermittelnde Geschwindigkeitskonstante, t die Zeit vom Start der Solvolyse bis zum Indikatorumschlag und v die vorgelegte Menge an Lösung 2 (in ml). v_o ist die Menge an Lösung 2, die 1 ml Lösung 1 äquivalent wäre.

---

x) Durch das Zusammengeben von 60 proz. und 100 proz. wäßrigem Dioxan im Verhältnis 1 : 1 erhielt man eine Reaktionslösung, die 80 proz. an Dioxan war .

Tab. 18 : Meßdaten der titrimetrischen Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeiten von 1-Chlortrishomobarrelen (32) mit Natronlauge in 80 proz. wäßrigem Dioxan

	v[ml]	$\frac{v_o - v}{v_o}$	1. Meßreihe t [s]	2. Meßreihe t[s]
	0.10	0.8998	484.3	468.9
	0.20	0.7997	1030.9	976.2
	0.30	0.6995	1578.2	1573.1
	0.40	0.5993	2295.0	2192.2
$T = 35.3^{\circ}C$	0.50	0.4991	3112.1	2918.3
	0.60	0.3990	4038.7	3871.9
	0.70	0.2988	5057.7	4965.4
	0.80	0.1986	6940.3	6945.3
$k_{(T)}[s^{-1}]$			$(2.37 \pm 0.05)\cdot 10^{-4}$	$(2.37 \pm 0.05)\cdot 10^{-4}$
	0.10	0.8996	153.6	157.7
	0.20	0.7993	345.8	334.0
	0.30	0.6989	561.5	551.2
	0.40	0.5986	793.4	816.8
$T = 45.1^{\circ}C$	0.50	0.4982	968.9	1076.7
	0.60	0.3979	1339.1	1415.7
	0.70	0.2975	1707.5	1896.7
	0.80	0.1971	2459.1	2331.3
$k_{(T)}[s^{-1}]$			$(6.78 \pm 0.18)\cdot 10^{-4}$	$(6.78 \pm 0.19)\cdot 10^{-4}$
	0.10	0.9005	61.9	60.4
	0.20	0.8010	132.0	124.5
	0.30	0.7015	199.7	195.8
	0.40	0.6021	301.0	278.4
$T = 55.1^{\circ}C$	0.50	0.5026	422.1	416.9
	0.60	0.4031	537.4	532.4
	0.70	0.3037	737.0	138.3
	0.80	0.2042	1019.1	1016.2
$k_{(T)}[s^{-1}]$			$(1.56 \pm 0.03)\cdot 10^{-3}$	$(1.55 \pm 0.03)\cdot 10^{-3}$
E_{exp} [kcal/mol]			19.12 ± 0.54	

Für je zwei Meßreihen bei einer Temperatur wurde v_o folgendermaßen bestimmt :

Man versetzte 1 ml Lösung 1 mit 2 ml Lösung 2 und drei Tropfen Indikatorlösung und bestimmte nach ca. 10 Halbwertszeiten die Menge nicht neutralisierter Lösung 2 mit 0.02 N Salzsäure. Die Differenz zu den eingesetzten 2 ml entsprach v_o .

Die Geschwindikeitskonstante wurde aus den Meßdaten mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadratsummen bestimmt. Die Rechnungen führte ein Computerprogramm aus. Die erhaltenen Meßwerte und die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind zusammen mit den Meßtemperaturen in Tabelle 18 aufgeführt.

Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (II) konnten die Aktivierungsparameter der Reaktion berechnet werden (siehe Tabelle 18).

b) 1-Chlortrishomobullvalen (31)

(31) reagierte wesentlich schneller als (32), so daß in 80 proz. wäßrigem Dioxan eine genaue Messung der Reaktionszeiten (Start-Indikatorumschlag) nicht möglich war. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde deshalb in 90 proz. Dioxan durchgeführt. Man stellte jedoch in Vorversuchen fest, daß weder 0.02 N noch 0.01 N Natronlauge in 90 proz. wäßrigem Dioxan eine homogene Lösung ergaben, sondern sich in zwei flüssige Phasen trennten. Deshalb wurde die Solvolyse in Gegenwart von Natriumacetat-Lösung als Puffer durchgeführt und dementsprechend mit Bromphenolblau ein Indikator gewählt, der erst bei $p_H = 3.0\text{-}4.6$ umschlägt. Auch die Ausgangskonzentrationen mußten wegen der schlechten Mischbarkeit der Komponenten herabgesetzt werden.

Folgende Ausgangslösungen wurden verwendet :

Lösung 1 : 25 ml 0.02 M Lösung von 1-Chlortrishomobullvalen in wasserfreiem Dioxan

Tab. 19 : Meßdaten der titrimetrischen Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeiten in wäßrigem Dioxan in Gegenwart von Natriumacetat

a) 1-Chlortrishomobarrelen (32) in 70 proz. Dioxan

	v[ml]	$\frac{V_o - v}{V_o}$	1. Meßreihe t [s]	2. Meßreihe t[s]
	0.1	0.8975	158.6	124.3
	0.2	0.7950	293.1	334.0
	0.3	0.6926	522.7	538.2
	0.4	0.590	772.7	746.7
	0.5	0.4876	1011.9	1002.1
T = 25.3°	0.6	0.3851	1261.9	1439.0
	0.7	0.2827	1722.5	1877.0
	0.8	0.1802	2318.6	1496.9
$k_{(T)}[s^{-1}]$			$(7.43 \pm 0.12) \cdot 10^{-4}$	$(6.73 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$

b) 1-Chlortrishomobullvalen (31) in 90 proz. Dioxan

	v[ml]	$\frac{V_o - v}{V_o}$	1. Meßreihe t[s]	2. Meßreihe t[s]
	0.10	0.9036	10.4	9.2
	0.20	0.8072	24.4	25.9
	0.30	0.7108	44.7	41.9
	0.40	0.6144	62.1	59.5
T = 25.3°	0.50	0.5180	84.4	82.2
	0.60	0.4216	113.3	110.2
	0.70	0.3252	151.1	150.3
	0.75	0.2770	179.5	175.3
	0.80	0.2788	214.2	216.0
$k_{(T)}[s^{-1}]$			$(6.85 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$	$(6.83 \pm 0.19) \cdot 10^{-3}$

Lösung 2 : 50 ml 0,02 N Natronlauge in 80 proz. wäßrigem Dioxan

Lösung 3 : 50 ml 80 proz. wäßriges Dioxan

Lösung 4 : 0,01 proz. Bromphenolblau in 90 proz. wäßrigem Dioxan (Farbumschlag : p_H 3,0–4,6

Die Daten werden nach der gleichen Meßmethode wie unter a) beschrieben erhalten. Es wurden nur zwei Meßreihen bei 25°C aufgenommen, deren Daten in Tabelle 19 wiedergegeben sind.

3.2 Konduktometrische Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeit [99,100]

Wie bereits erwähnt, reagierte 1-Chlortrishomobullvalen (31) wesentlich rascher als 1-Chlortrishomobarrelen (32), so daß genaue Solvolysegeschwindigkeiten nur in 90 proz. wäßrigem Dioxan erhalten werden konnten. Um jedoch ihre Reaktionsgeschwindigkeiten auch direkt vergleichen zu können, mußten die Solvolysegeschwindigkeiten von (31) in 80 proz. wäßrigem Dioxan bestimmt werden. Dazu mußte eine Meßanordnung gewählt werden, die Halbwertszeiten von einigen Sekunden zu messen gestattete. Besonders geeignet dafür ist eine "Stopped-flow" -Anordnung (Abb. 22), mit einer konduktometrischen Indikation des Solvolysevorgangs.

Eine Leitfähigkeitsmeßzelle als Teil einer "Stopped-flow" Apparatur (in Abb. 22 schematisch dargestellt) war mit einer Wheatstone-Brücke (Abb. 23) verbunden, die aus ihrem vorher eingestellten Gleichgewicht ausgelenkt wurde, wenn sich die Leitfähigkeit in der Meßzelle änderte. Ist die Änderung des Widerstandes in der Meßzelle klein gegenüber dem Gesamtwiderstand, so ist die Auslenkung der Meßbrücke aus dem Gleichgewicht direkt proportional der Widerstandsänderung in der Meßlösung.

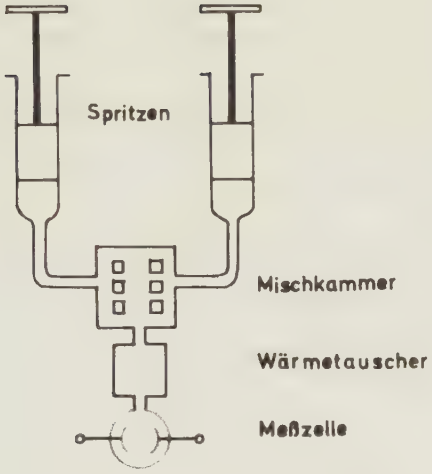


Abb. 22 : Schema einer "Stopped-flow"-Anordnung zur Messung "schneller" Solvolysereaktionen.

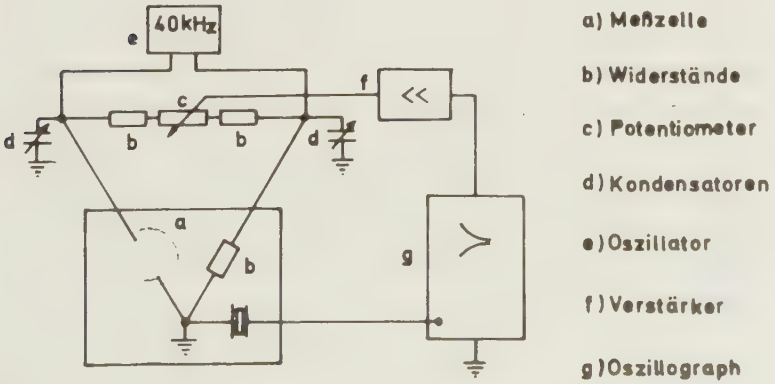


Abb. 23 : Schematische Darstellung der Meßanordnung zur konduktometrischen Bestimmung von Solvolysegeschwindigkeiten

Die Auslenkung der Brücke aus dem Gleichgewicht konnte mit einem Schreiber oder einem Oszillographen verfolgt werden. Im Falle des Chlorids (31) wurde ein Oszillograph gewählt. Als Meßlösung wurde eine 0,004 M 1-Chlortrishomobullvalen-Lösung in wasserfreiem Dioxan und eine 0,020 M Natriumacetat-Lösung in 60 proz. wäßr. Dioxan verwendet.

Je 1 ml dieser Lösung wurden in der "Stopped-flow"-Apparatur gemischt und die Widerstandsänderung der Lösung mit dem Oszillographen verfolgt. Das auf dem Bildschirm gespeicherte Bild der Widerstandsänderung mit der Zeit wurde photographiert und die erhaltene Kurve auf dem Photo graphisch ausgewertet. Die Daten dieser Auswertung sind in Tabelle (20) wiedergegeben. Es wurden jeweils bei vier verschiedenen Temperaturen (15,2, 19,9, 25,1, 30,2 ^{o}C) acht bis zehn Kurven aufgenommen, von denen dann die besten fünf zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten herangezogen wurden. Die große Zahl nicht auswertbarer Kurven ist auf Gasblasenbildung bei der Mischung der beiden Lösungen zurückzuführen. Die entstehenden Gasblasen setzten sich teilweise auf den Oberflächen der Meßelektroden fest und verursachten beim Ablösen von diesen sprunghafte Änderungen in der angezeigten Leitfähigkeit. Eine zweite Fehlerquelle lag im Auftreten von Mischungswärmen, die trotz eines Wärmeaustauschers zwischen Mischkammer und Meßzelle sich deutlich in Leitfähigkeitsänderungen bemerkbar machten, besonders wenn man eine rein wäßrige Lösung mit wasserfreiem Dioxan mischte. Dies war der Grund dafür, daß man die Anfangswerte bis zu ca. 20 proz. Umsatz bei der Auswertung nicht berücksichtigen konnte.

Tab. 20 : Meßdaten der konduktometrischen Bestimmung der Solvolysegeschwindigkeiten von 1-Chlortrishomobarrelen (32) in 80 proz. wäßrigem Dioxan in Gegenwart von Natriumacetat

	t[s]	1. Meßreihe c/c_o	2. Meßreihe c/c_o	3. Meßreihe c/c_o	4. Meßreihe c/c_o	5. Meßreihe c/c_o
	0	4,00	-	-	3,60	-
	1	3,60	-	-	3,25	1,45
	2	3,25	3,35	-	2,85	1,20
	3	2,95	3,05	1,15	2,60	1,05
	4	2,65	2,75	1,05	2,40	1,00
	5	2,45	2,50	0,95	2,20	1,50
	6	2,20	2,25	0,85	2,05	0,85
T= 15,2°C	7	2,05	2,10	0,80	1,87	0,75
	8	1,85	1,90	0,75	-	0,70
	9	1,72	1,75	0,68	-	0,65
	10	1,55	1,60	0,60	-	0,60
	11	1,42	-	0,55	-	0,52
	12	1,30	-	0,48	-	0,50
	13	-	-	0,45	-	-
	14	-	-	-	-	0,40
$k_{(T)}[s^{-1}]$		$(9,27 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$	$(9,23 \pm 0,13) \cdot 10^{-2}$	$(9,38 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$	$(9,22 \pm 0,32) \cdot 10^{-2}$	$(9,37 \pm 0,35) \cdot 10^{-2}$
	0	5,20	1,90	3,50	2,10	4,05
	1	4,50	1,70	2,95	1,85	3,55
	2	3,75	1,50	2,60	1,70	3,00
	3	3,35	1,30	2,30	1,50	2,55
	4	2,95	1,15	2,05	1,35	2,20
	5	2,55	1,05	1,80	1,15	1,90
T=19,9°C	6	2,35	0,90	1,60	1,10	1,70
	7	2,05	0,80	1,40	0,90	1,55
	8	1,80	0,70	1,20	0,80	1,40
	9	1,65	0,60	1,10	0,70	-
	10	-	-	0,90	-	-
	11	-	-	0,85	-	-
	12	-	-	0,70	-	-
$k_{(T)}[s^{-1}]$		$(1,27 \pm 0,03) \cdot 10^{-1}$	$(1,27 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	$(1,30 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	$(1,23 \pm 0,02) \cdot 10^{-1}$	$(1,36 \pm 0,05) \cdot 10^{-1}$

Fortsetzung Tab. 20

	t[s]	1. Meßreihe c/c_o	2. Meßreihe c/c_o	3. Meßreihe c/c_o	4. Meßreihe c/c_o	5. Meßreihe c/c_o
	0	4.00	3.60	3.60	3.80	3.55
	1	3.15	2.85	2.75	2.85	2.65
	2	2.75	2.20	2.20	2.30	2.05
	3	2.18	1.85	1.80	1.85	1.65
	4	1.83	1.50	1.50	1.55	1.40
	5	-	1.25	1.25	1.25	1.10
	6	-	0.951	1.00	0.95	0.80
$T = 25.1^{\circ}C$	7	-	0.75	0.80	0.75	-
	8	-	-	0.65	0.60	-
	9	-	-	-	0.50	-
	10	-	-	-	-	-
	11	0.40	-	-	-	-
	12	0.30	-	-	-	-
	13	0.20	-	-	-	-
$k_{(T)}[s^{-1}]$		$(2.23 \pm 0.06) \cdot 10^{-1}$	$(2.19 \pm 0.05) \cdot 10^{-1}$	$(2.08 \pm 0.03 \cdot 10^{-1}$	$(2.24 \pm 0.03) \cdot 10^{-1}$	$(2.36 \pm 0.08) \cdot 10^{-1}$
	0	3.00	-	2.70	3.42	3.20
	1	1.80	2.90	1.75	2.12	2.40
	2	1.10	1.80	1.20	1.35	1.60
	3	0.70	1.10	0.75	0.85	1.05
$T = 30.2^{\circ}C$	4	0.55	0.75	0.55	0.60	0.80
	5	0.40	0.60	0.40	-	0.60
	6	0.30	0.40	0.30	-	0.50
	7	0.20	0.30	-	-	-
	8	-	0.20	-	-	-
$k_{(T)}[s^{-1}]$		$(3.71 \pm 0.18) \cdot 10^{-1}$	$(3.68 \pm 0.14) \cdot 10^{-1}$	$(3.69 \pm 0.13) \cdot 10^{-1}$	$(4.39 \pm 0.14) \cdot 10^{-1}$	$(3.27 \pm 0.16) \cdot 10^{-1}$

E_{exp} [kcal/mol] 16.10 ± 0.54

VIII Zusammenfassung

Nach Ausarbeitung geeigneter Darstellungsmethoden für die beiden Kohlenwasserstoffe Trishomobullvalen (11) und Trishomobarrelen (10) wurden verschiedene Brückenkopf-Substitutionsreaktionen untersucht.

So erhielt man durch Reaktion mit Dichlorcarben unter C-H-Einschiebung die Brückenkopfdichlormethylderivate (35) und (36); sie ließen sich jedoch nicht wie erhofft zu den entsprechenden Aldehyden und weiter zu den Carbonsäuren umsetzen. Durch Photochlorierung konnten die Brückenkopfchloride (31) und (32) und das 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33) erhalten werden. (31), (32) und (33) zeigten eine für Brückenkopfhalogenide außergewöhnlich hohe Reaktivität; sie ließen sich sehr leicht zu den entsprechenden Brückenkopfalkoholen (41), (42) und (43) hydrolysieren und auch mit Ammoniak reagierten sie glatt zu den Brückenkopfaminen (44) und (45).

Mit Metallcyaniden konnten die Chloride (31) bzw. (32) zu dem Nitril (37) bzw. dem Isonitril (38) umgesetzt werden. Aus 1-Cyanotrishomobullvalen (37) ließ sich über das Thioamid (40) die Trishomobullvalen-1-carbonsäure (39) darstellen. An einer kleinen Probe dieser chiralen Substanz wurde eine Enantiomerentrennung durchgeführt.

Mit Hilfe eines optisch aktiven paramagnetischen Verschiebungsreagenzes konnte die Chiralität der Brückenkopfalkohole (41) und (42) NMR-spektroskopisch bestätigt werden.

Die Brückenkopfalkohole (42) und (43) selbst dienten als Ausgangsverbindungen für die Darstellung des 1-Fluor- (47) und des 1,5-Difluortrishomobarrelens (48); das Monofluorid (47) erwies sich im Gegensatz zum Difluorid (48) als sehr reaktiv gegenüber nucleophilen Reagenzien.

Eine Dehydratisierung der Brückenkopfalkohole (41) bzw. (42) zu den entsprechenden Äthern gelang nicht, vielmehr entstanden bei diesen protonenkatalysierten Reaktionen in geringer Ausbeute die Ausgangskohlenwasserstoffe (10) und (11). Der Versuch aus 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33) ein Propellan darzustellen, schlug ebenfalls fehl. Bei der Umsetzung von (33) mit Natrium-Kalium-Legierung entstand lediglich der Kohlenwasserstoff (10). Die beabsichtigte Umsetzung des 1,5-Dibromtrishomobarrelens (33) unter sonst gleichen Bedingungen konnte bisher nicht vorgenommen werden, da es sich aus dem Dichlorid (33) durch direkten Halogenaustausch nicht darstellen ließ.

Zur Gewinnung quantitativer Aussagen über den Einfluß der α-Cyclopropylgruppen auf die Brückenkopfreaktivität des Trishomobarrelen- und Trishomobullvalen-Systems wurde die Kinetik der Solvolysereaktionen der Brückenkopfchloride (31) und (32) untersucht. Beim Vergleich der gewonnenen Daten mit denen der entsprechenden Brükkenkopfchloride ohne Cyclopropanringe (14) und (16) stellte sich heraus, daß Trishomobullvalylchlorid (31) $3{,}8 \cdot 10^6$ schneller reagiert als das Hexahydrobullvalylchlorid (16); der entsprechende Geschwindigkeitsunterschied zwischen (32) und dem 1-Chlorbicyclo[2,2,2]octan (14) betrug $3{,}3 \cdot 10^8$. Dabei reagierte (31) noch $3{,}5 \cdot 10^3$ mal schneller als das Trishomobarrelylchlorid (32).

Die aus den Unterschieden in den Solvolysegeschwindigkeiten berechneten Differenzen in den Aktivierungsenergien ergaben, daß das 1-Trishomobarrelyl-Kation um 11,6 kcal/mol stabiler ist als das 1-Bicyclo[2,2,2]octyl-Kation und das 1-Trishomobullvalyl-Kation um 9,0 kcal/mol stabiler ist als das Hexahydrobullvalen-Brückenkopfkation.

Diese große Stabilisierung des Übergangszustandes bei der Solvolyse der Chloride legte nahe, auch die Brückenkopfkationen selbst darzustellen. Es gelang bei Temperaturen von −60 bis -10°C, NMR-Spektren

der Kationen (53) und (57) im " Supersäure " -Medium aufzunehmen und diese auch durch chemische Abfangreaktionen mit Kohlenmonoxid und Natriummethylat nachzuweisen. Dabei konnten die jeweiligen Brückenkopfmethyläther (54) und (59) und Brückenkopfcarbonsäuren (39) und (56) isoliert werden.
Die NMR-Spektren der Kationen zeigten aufgrund der chemischen Verschiebung der Protonen deutlich, daß die α-ständigen Cyclopropylgruppen die positive Ladung eines Brückenkopfcarbeniums stark delokalisieren, jedoch nicht in der Lage sind, diese Ladung auf den gegenüberliegenden Brückenkopf weiterzuleiten.

Der Nachweis des 1,5-Trishomobarrelen-Dikations (69) fiel nicht eindeutig aus ; zwar war das aufgenommene ^{1}H-NMR-Spektrum mit einer solchen Struktur vereinbar, doch zeigte das ^{13}C-NMR-Spektrum, daß mindestens drei Spezies im Gleichgewicht vorlagen, unter denen eines das Dikation (69) war. Die Abfangreaktion dieser Mischung mit Kohlenmonoxid lieferte in hoher Ausbeute ausschließlich die Dicarbonsäure (66).

Die Frage der unterschiedlichen Reaktivität der Brückenkopfchloride des Trishomobarrelens (31) und des Trishomobullvalens (32) sowie der unterschiedlichen Stabilisierung der beiden Brückenkopfkationen (53) und (57) konnte mit Hilfe einer Elektronenbeugungs-Strukturanalyse der Kohlenwasserstoffe (10) und (11) beantwortet werden. Es konnte gezeigt werden, daß der C-C-C-Winkel am Brückenkopf von (11) wesentlich größer ist als in (10) ; somit sollte sich im Trishomobullvalen-System wesentlich leichter ein planares und damit energieärmeres Brückenkopfcarbeniumion bilden als im Trishomobarrelen-System. Das steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der kinetischen Untersuchungen, die ja auch für den Übergangszustand bei der Solvolyse des 1-Chlortrishomobullvalen einen energetisch niedrigeren Zustand fordern als beim 1-Chlortrishomobarrelen.

Auch die unterschiedlichen Geschwindigkeitsverhältnisse der Solvolysereaktionen von (31) zu (16) und (32) zu (14) waren aus der Struktur der Kohlenwasserstoffe zu erklären. Aus den Strukturdaten von (10) und (11) konnten Näherungswerte für die Diederwinkel zwischen einem leeren Brückenkopf-p-Orbital und einem benachbarten Dreiring-Orbital in den beiden Kationen (53) und (57) gewonnen werden.

Aufgrund des kleineren Diederwinkels im Trishomobarrelylkation (53) sollte in diesem eine wesentlich größere Überlappung der Orbitale auftreten als im Trishomobullvalylkation (57). Bei größerer Überlappung sollte eine stärkere Delokalisierung der Ladung möglich sein ; das wiederum sollte zu einer stärkeren Stabilisierung des Brückkopfkations, bzw. zu einer größeren Beschleunigung der Solvolysereaktion führen. Im Einklang damit steht auch die Beobachtung, daß in den ^{1}H-NMR-Spektren die Protonensignale des Trishomobarrelylkations (53) gegenüber denen des Kohlenwasserstoffs (10) stärker paramagnetisch verschoben sind als beim Trishomobullvalylkation (57) verglichen mit dem Kohlenwasserstoff (11).

IX Spektrenanhang : NMR-Spektren

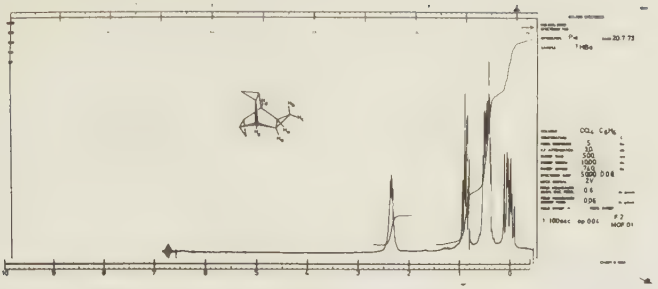


Abb. 24 : Trishomobarrelen (10)

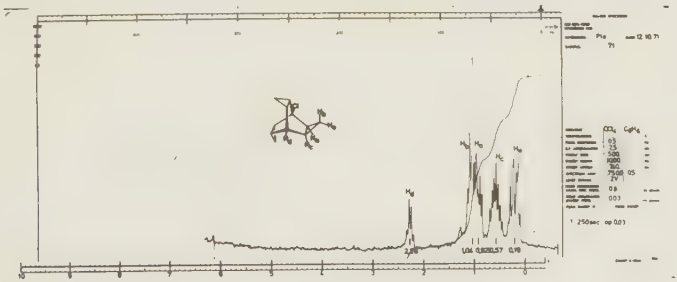


Abb. 25 : 1-Chlortrishomobarrelen (32)

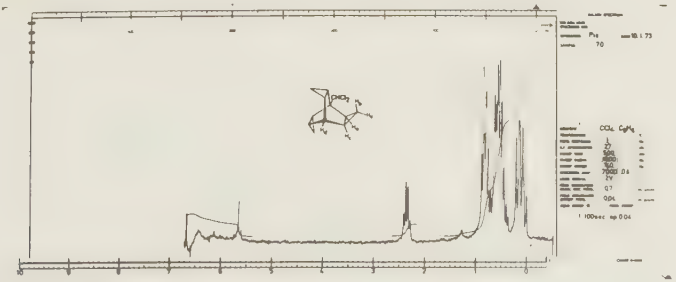


Abb. 26 : 1-Dichlormethyltrishomobarrelen (36)

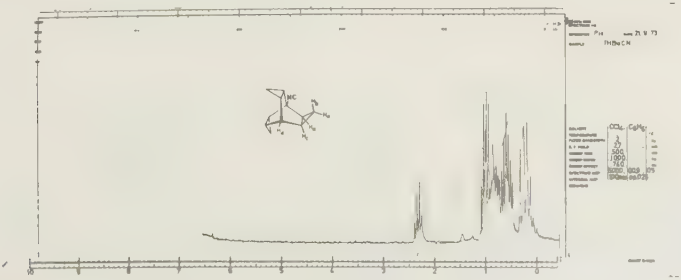


Abb. 27 : 1-Isocyanotrishomobarrelen (38)

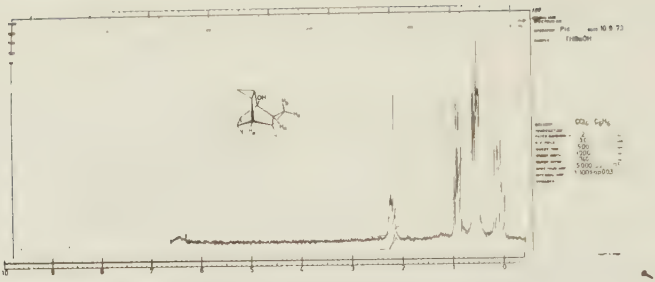


Abb. 28 : 1-Hydroxytrishomobarrelen (42)

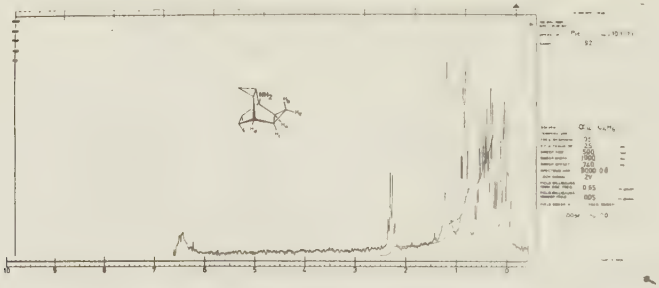


Abb. 29 : 1-Aminotrishomobarrelen (45)

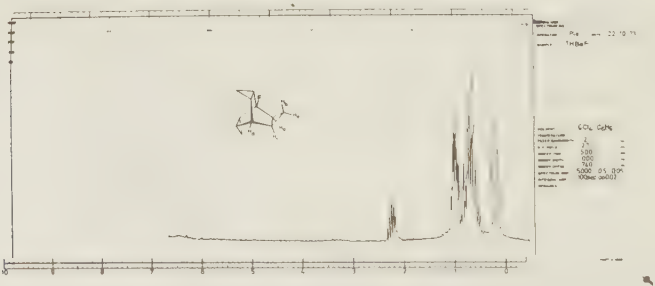


Abb. 30 : 1-Fluortrishomobarrelen (47)

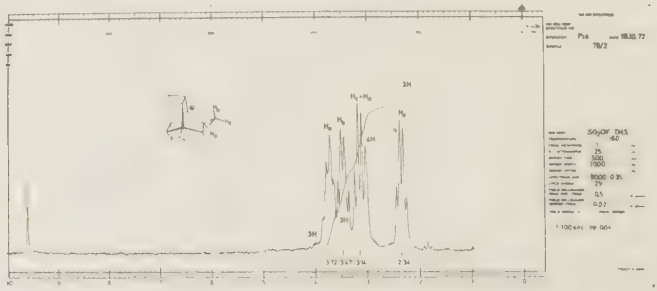


Abb. 31 : 1-Trishomobarrelyl-Kation (53)

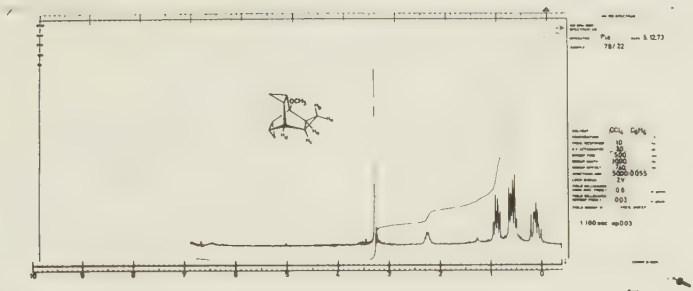


Abb. 32 : 1-Methoxytrishomobarrelen (54)

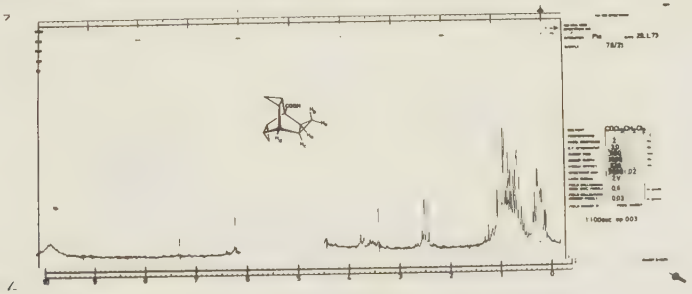


Abb. 33 : Trishomobarrelyl-1-Carbonsäure (56)

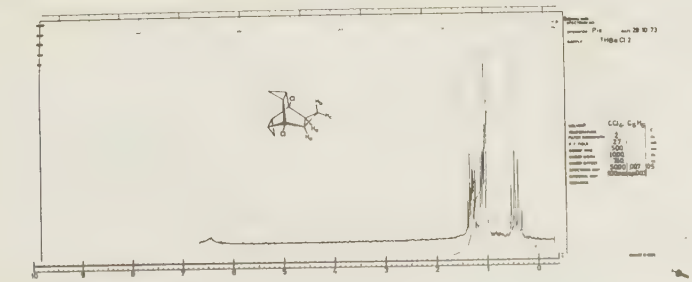


Abb. 34 : 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33)

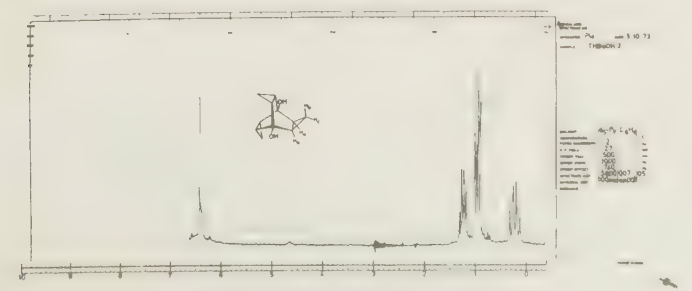


Abb. 35 : 1,5-Dihydroxytrishomobarrelen (43)

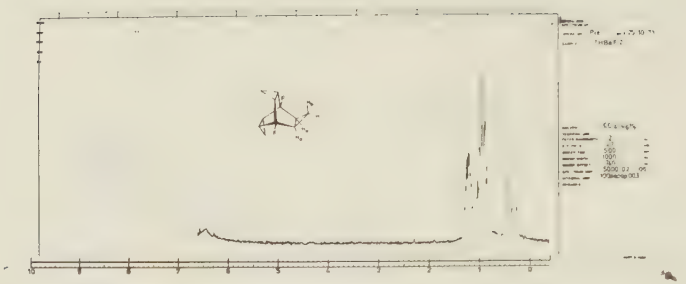


Abb. 36 : 1,5-Difluortrishomobarrelen (48)

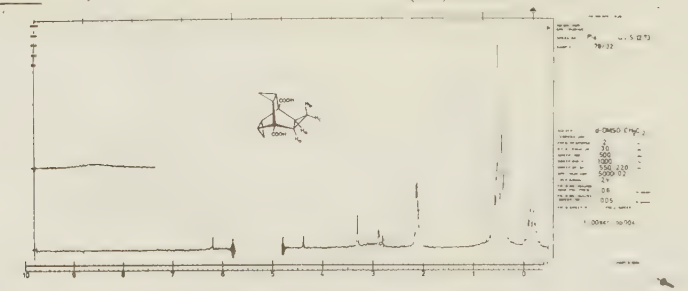


Abb. 37 : Trishomobarrelyl-1,5-dicarbonsäure (66)

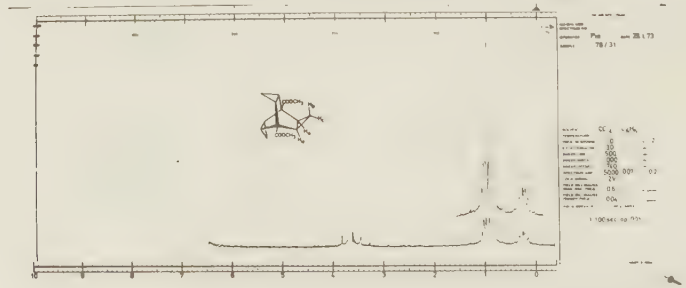


Abb. 38 : Trishomobarrelyl-1,5-dicarbonsäuredimethylester (68)

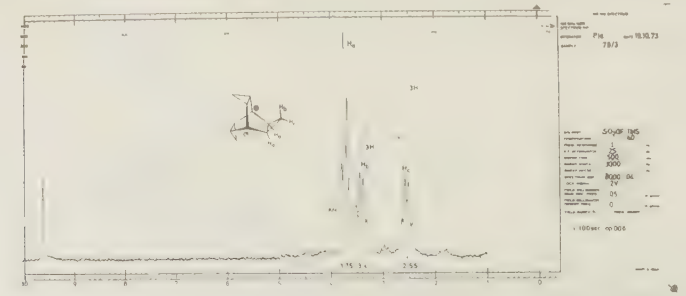


Abb. 39 : 1,5-Trishomobarrelyl-Dikation (69)

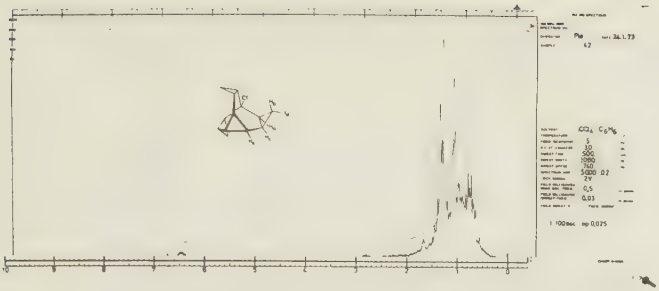


Abb. 40 : 1-Chlortrishomobullvalen (31)

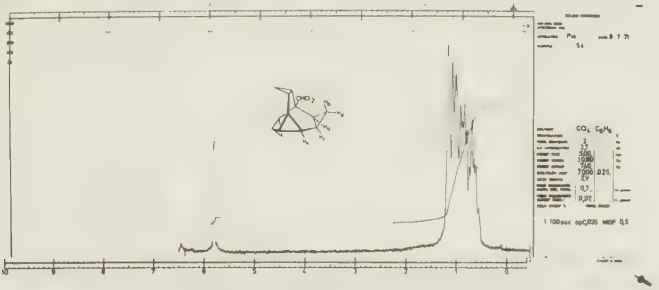


Abb. 41 : 1-Dichlormethyltrishomobullvalen (35)

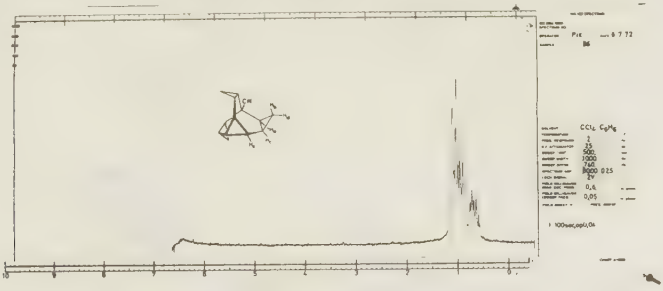


Abb. 42 : 1-Cyanotrishomobullvalen (37)

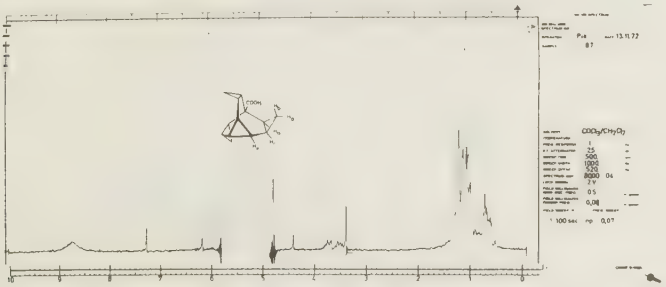


Abb. 43 : Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39)

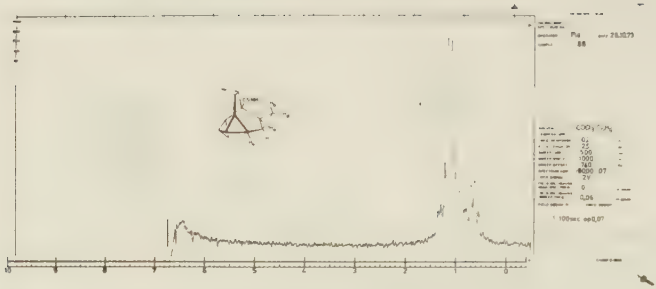


Abb. 44 : 1-Thioamidotrishomobullvalen (40)

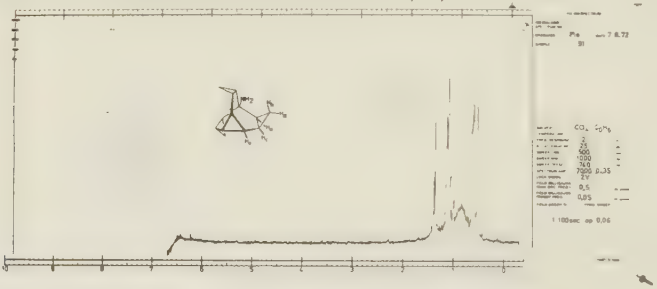


Abb. 45 : 1-Aminotrishomobullvalen (44)

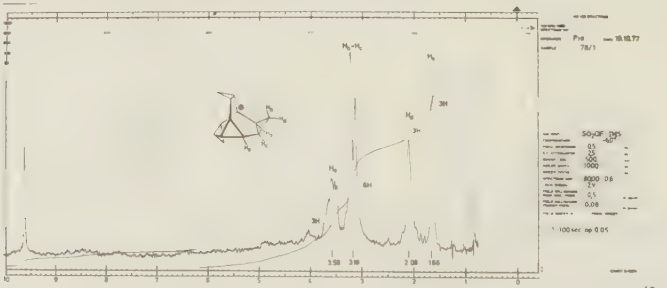


Abb. 46 : 1-Trishomobullvalyl-Kation (57)

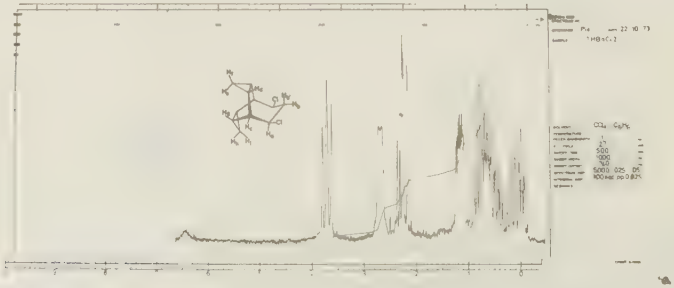


Abb. 47 : 9,11-Dichlortetracyclo[3, 3, 3, $0^{2,4}$, $0^{6,8}$]undecan (34)

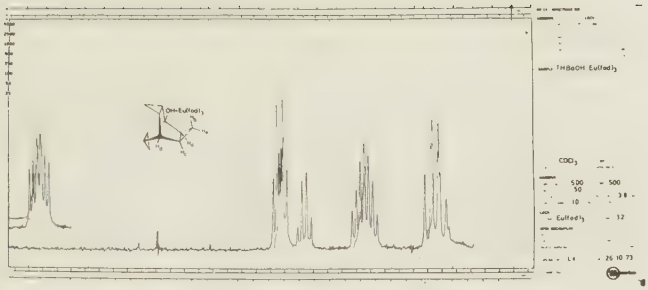


Abb. 48 : 1-Hydroxytrishomobarrelen mit Shift-Reagenz Eu $(fod)_3$

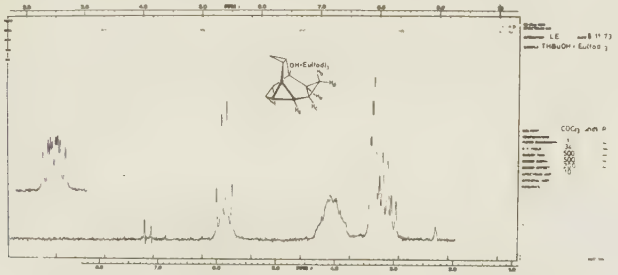


Abb. 49 : 1-Hydroxytrishomobullvalen mit Shift-Reagenz Eu $(fod)_3$

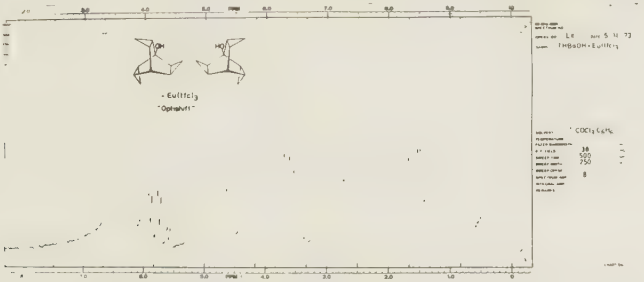


Abb. 50 : 1-Hydroxytrishomobarrelen mit " Optishift "Eu $(tfc)_3$

IR-Spektren

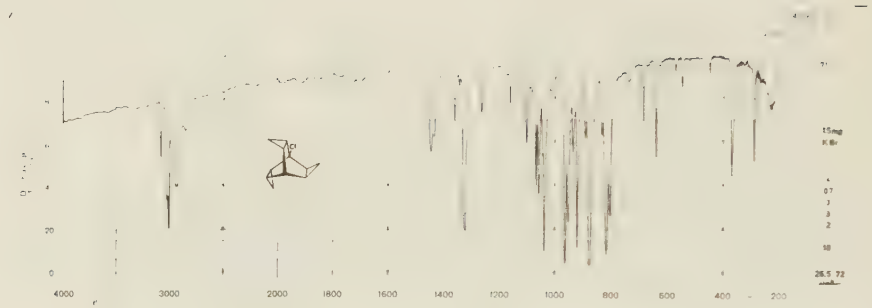


Abb. 51 : 1-Chlortrishomobarrelen (32)

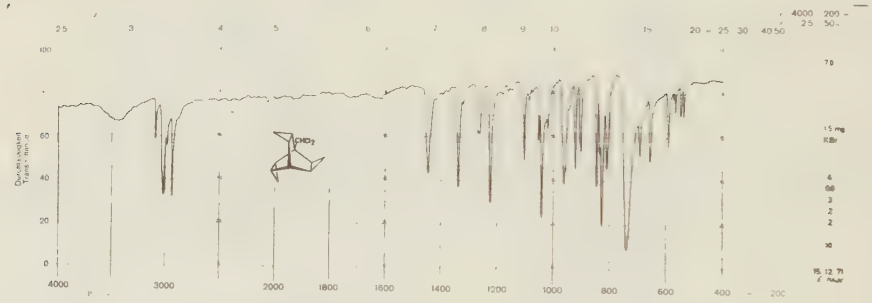


Abb. 52 : 1-Dichlormethyltrishomobarrelen (36)

Abb. 53 : 1-Isocyanotrishomobarrelen (38)

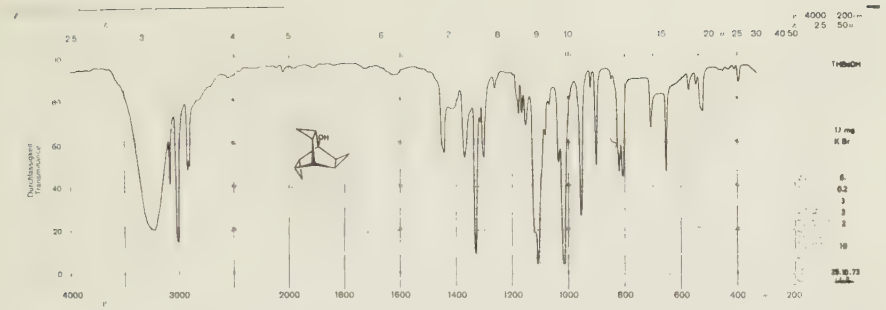


Abb. 54 : 1-Hydroxytrishomobarrelen (42)

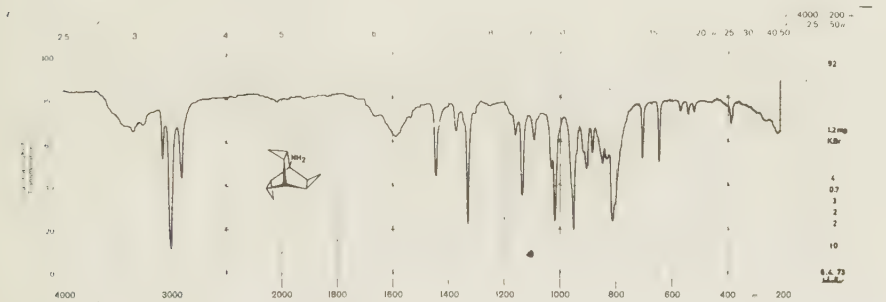


Abb. 55 : 1-Aminotrishomobarrelen (45)

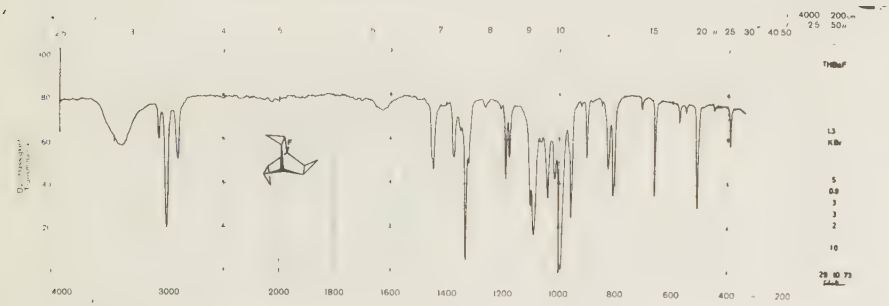


Abb. 56 : 1-Fluortrishomobarrelen (47)

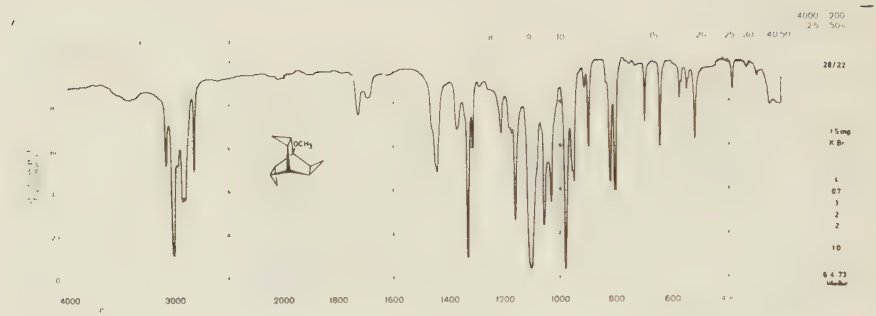


Abb. 57 : 1-Methoxytrishomobarrelen (54)

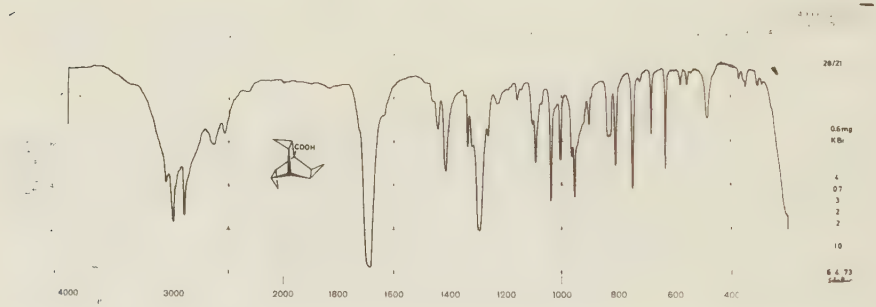


Abb. 58 : Trishomobarrelyl-1-Carbonsäure (56)

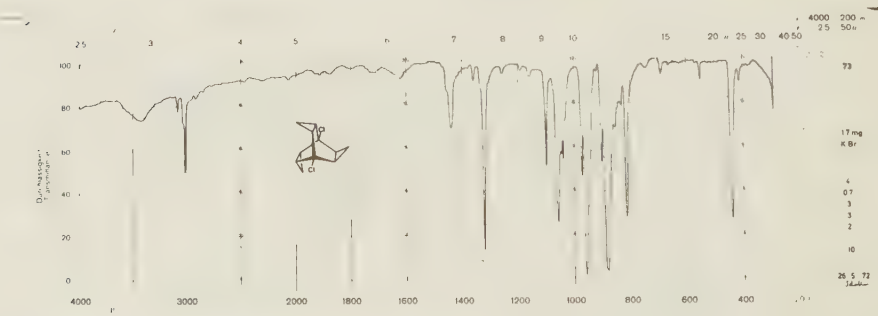


Abb. 59 : 1,5-Dichlortrishomobarrelen (33)

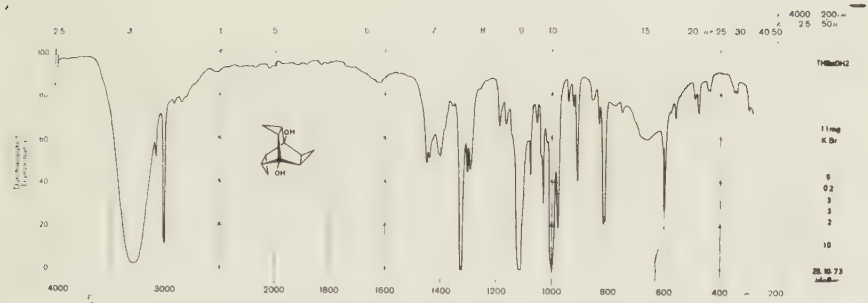


Abb. 60 : 1,5-Dihydroxytrishomobarrelen (43)

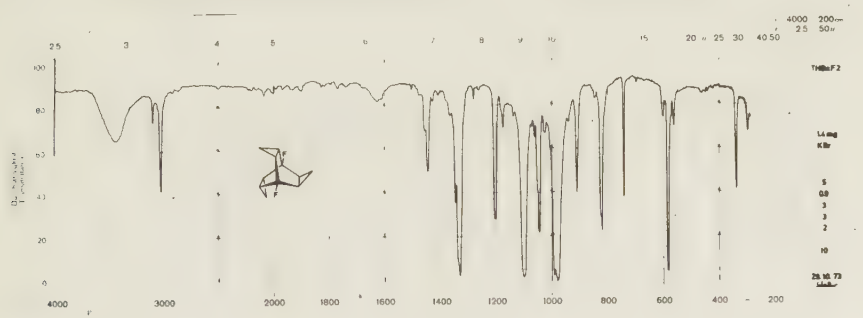


Abb. 61 : 1,5-Difluortrishomobarrelen (48)

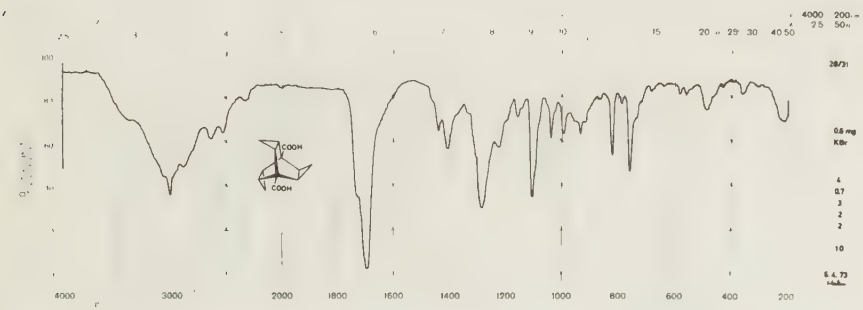


Abb. 62 : Trishomobarrelyl-1,5-dicarbonsäure (66)

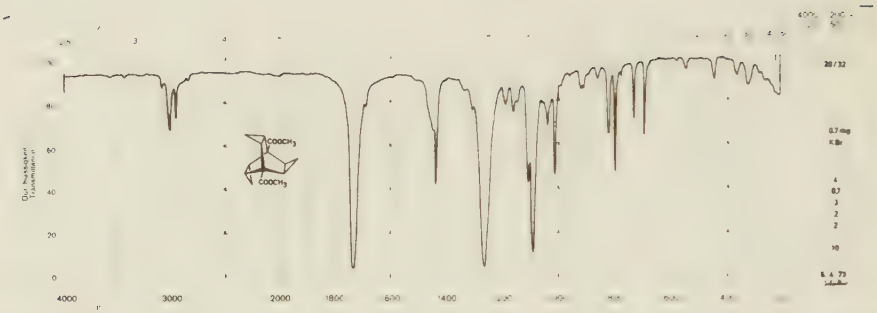


Abb. 63 : Trishomobarrelyl-1,5-dicarbonsäuredimethylester (68)

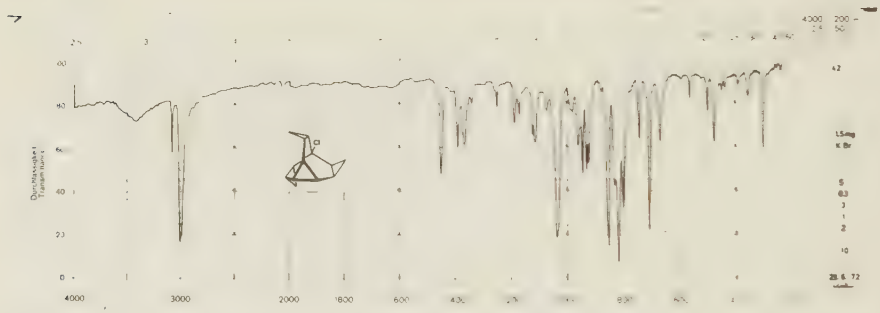


Abb. 64 : 1-Chlortrishomobullvalen (31)

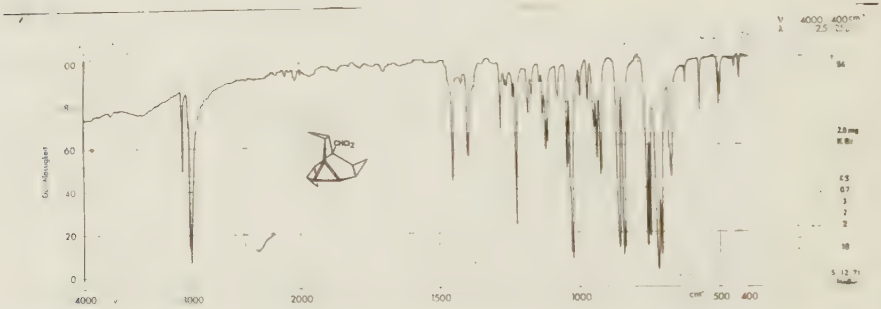


Abb. 65 : 1-Dichlormethyltrishomobullvalen (35)

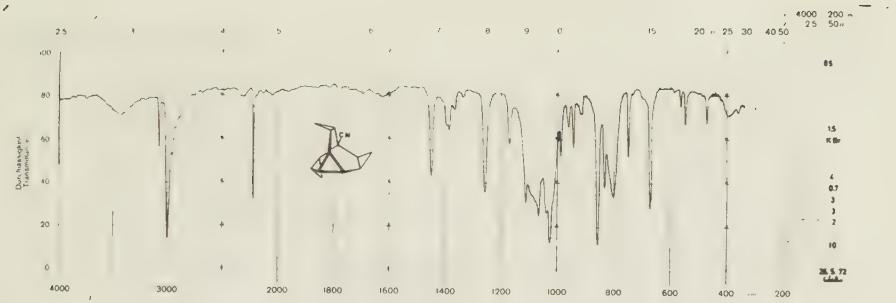


Abb. 66 : 1-Cyanotrishomobullvalen (37)

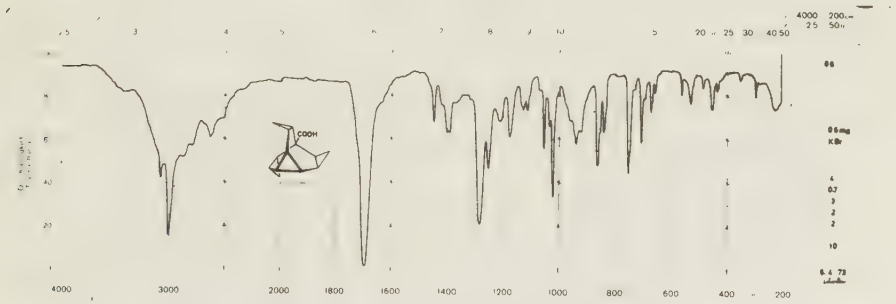


Abb. 67 : Trishomobullvalyl-1-carbonsäure (39)

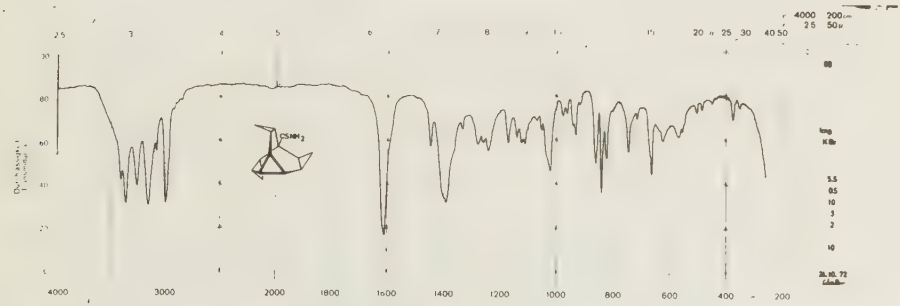


Abb. 68 : 1-Thioamidotrishomobullvalen (40)

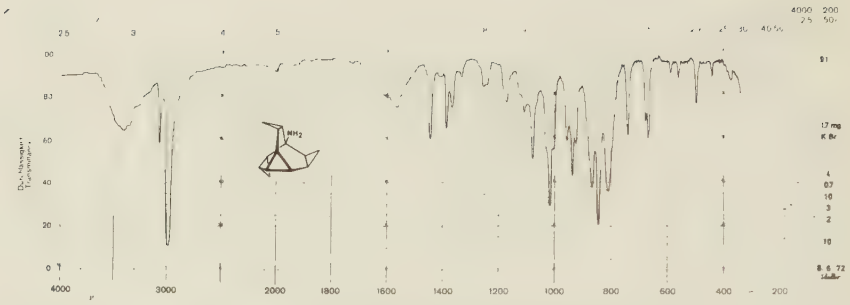


Abb. 69 : 1-Aminotrishomobullvalen (44)

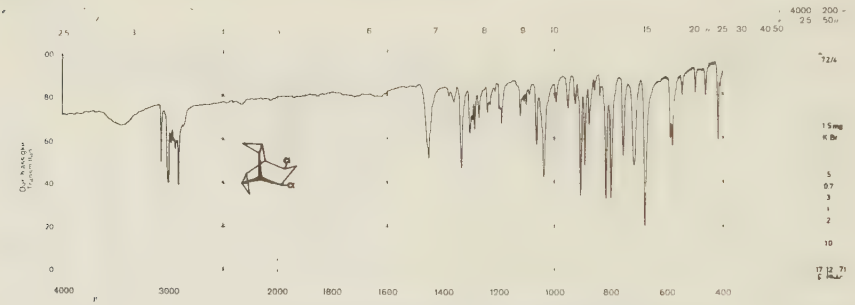


Abb. 70 : 9,11-Dichlortetracyclo[3,3,3,$0^{2,4}$,$0^{6,8}$]undecan (34)

X Literaturverzeichnis

1. P. D. Bartlett und L. H. Knox, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3184 (1939)
2. a) J. W. Linnett und A. J. Poe, Trans. Faraday Soc. 47, 1033 (1951)
   b) K. B. Wiberg, J. Amer. Chem. Soc. 90, 59 (1968); H. Kollmar und H. O. Smith, Theoret. Chim. Acta, 20, 65 (1971)
   c) J. E. Williams, Jr., R. Sustmann, L. C. Allen und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 91, 1037 (1969); R. Sustmann, J. E. Williams, M. J. S. Dewar, L. C. Allen, und P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. 91, 5350 (1969); W. A. Lathan, W. J. Hehre und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 93, 808 (1971); W. A. Lathan, W. J. Hehre, L. A. Curtiss und J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 93, 6377 (1971).
3. a) R. C. Bingham und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3189 (1971)
   b) C. A. Grob, K. Kostka und F. Kuhnen, Helv. Chim. Acta 53, 608 (1970)
4. a) M. Finkelstein, Ph. D. Dissertation, Yale Universität, (1955)
   b) P. Brenneisen, C. A. Grob, R. A. Jackson und M. Otha, Helv. Chim. Acta 48, 146 (1965)
5. P. D. Bartlett und E. S. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1005 (1950)
6. P. D. Bartlett und F. D. Greene, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1088 (1954)
7. H. E. Zimmermann, G. L. Grunewald, R. M. Paufler, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2330 (1969)
8. G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964)
9. a) J. F. M. Oth, R. Merényi, J. Nielsen u. G. Schröder, Chem. Ber. 98, 3385 (1965);
   b) H. Röttele, P. Nikoloff, J. F. M. Oth u. G. Schröder, Chem. Ber. 102, 3367 (1969)
10. R. Merényi, J. F. M. Oth und G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3150 (1964)
11. M. Charton in "The Chemistry of Alkenes", (Hrsg. J. Zabicky, Interscience Publ., London 1970, Vol. 2, S. 511-610
12. A. Hartmann und F. L. Hirschfeld, Acta Cryst. 20, 80 (1966)
13. C. J. Fritchie, jr., Acta Cryst. 20, 27 (1966)
14. N. Muller und D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. 31, 768 (1959)

15. a) D. J. Patel, M. E. H. Howden und J. D. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3218 (1963)
b) D. M. Graham und C. E. Holloway, Can. J. Chem. 41, 2114 (1963)

16. C. A. Coulson und W. E. Moffit, J. Chem. Phys. 15, 151 (1941); Phil. Mag. 40, 1 (1949)

17. A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949)

18. Th. Förster, Z. physik. Chem. [Leipzig] 43, 58 (1939)

19. P. von R. Schleyer und V. Buss, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5880 (1969)

20. J. C. Martin und B. R. Ree, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5882 (1965); 92, 1660 (1970)

21. A. Streitwieser, Chem. Rev. 56, 649 (1956)

22. J. E. Baldwin und W. Foglesong, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4303, 4311 (1968)

23. a) H. Hart und J. M. Sandri, J. Amer. Chem. Soc. 81, 320 (1959)
b) H. Hart und P. A. Law, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1957 (1964)

24. a) N. C. Deno, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2016 (1962)
b) H. S. Tremper und D. D. Shillady, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6341 (1969)

25. P. von R. Schleyer, J. L. Fry, L. K. M. Lam und C. J. Lancelot, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2542 (1970)

26. a) A. de Meijere und C. Weitemeyer, Angew. Chem. 82, 359 (1970); Angew. Chem. Internat. Edit. 9, 376 (1970)
b) C. Weitemeyer, Diplomarbeit, Göttingen 1970

27. Z. Majerski und P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 665 (1971)

28. Y. E. Rhodes und V. F. Di Fate, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7582 (1972)

29. W. Spielmann, Diplomarbeit, Göttingen 1973

30. a) A. de Meijere, O. Schallner und C. Weitemeyer, Angew. Chem. 84, 63 (1972); Angew. Chem. Internat. Edit. 11, 56 (1972)
b) O. Schallner, Diplomarbeit, Göttingen 1971, S. 27

31. E. Proksch, Diplomarbeit, Göttingen 1974

32. E. Le Goff, J. Org. Chem. 29, 2048 (1964)

33. J. Furukawa, N. Kawabata und J. Nishimura, Tetrahedron 24, 53 (1968); Tetrahedron Lett. 1968, 3495

34. K. Alder u. G. Jacobs, Chem. Ber. 86, 1528 (1953)

35. W. Reppe, O. Schlichting, K. Klages und T. Toepel, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948)

36. A. de Meijere, O. Schallner und C. Weitemeyer, Tetrahedron Lett. 1973, 3483

37. K. Alder, S. Hartung, G. Hansmann, Chem. Ber. 89, 1972 (1956)

38. P. K. Freemann, D. M. Balls und D. J. Brown, J. Org. Chem. 33, 2211 (1968)

39. A. de Meijere und C. Weitemeyer, unveröffentlichte Ergebnisse

40. A. Morquet, M. Ovolaitzky, H. B. Kagan, L. Mamlok, C. Quannes und J. Jacques, Bull. Soc. Chim. Fr. 1822 (1961)

41. J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia, Synthesis 3, 549 (1972)

42. S. Bernstein und R. H. Lenhard, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2331 (1955)

43. J. Meinwald und F. Uno, J. Amer. Chem. Soc, 90, 800 (1968)

44. Organic Syntheses Coll. Vol. IV, S. 125

45. K. B. Wiberg und D. S. Conner, J. Chem. Chem. Soc. 88, 4437 (1966)

46. E. S. Huyser, Synthesis 1, 7 (1970)

47. C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970)

48. E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann. Chem. 744, 42 (1971)

49. I. Tabushi, Z. Yoshida und N. Takahashi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 6670 (1970)

50. M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659

51. G. N. Taylor, Dissertation, Yale University 1968

52. E. L. Eliel, K. W. Nelson, J. Chem. Soc. (C) 1955, 1628

53. B. Trost, Privatmitteilung

54. J. E. Nordlander, S. P. Jindal, P. v. R. Schleyer, R. C. Forst, jr., J. J. Harper und R. D. Nicholas, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4475 (1966)

55. L. Friedmann und H. Shechter, J. Org. Chem. 26, 2522 (1961)

56. J. Casanova, jr., N. D. Werner und R. E. Schuster, J. Org. Chem. 31, 3473 (1966)

57. R. A. Smilay und C. Arnold, J. Org. Chem. 25, 257 (1960)

58. W. B. Scott, R. E. Pincock, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2040 (1973)

59. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1963 S. 389

60. K. Kindler, Liebigs Ann. Chem. 431 , 187 (1923)

61. W. J. Gottstein und L.C. Cheney, J. Org. Chem. 30 , 2072 (1965)

62. E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. S. 450

63. R. v. Ammon und R. D. Fischer, Angew. Chem. 84, 737 (1972)

64. B. Schrader, unveröffentlichte Ergebnisse

65. a) J. Kopecký, J. Šmejkal und M. Hudlický, Chem. Ind. [London] 1969 , 271

b) E. J. Bailey, H. Fazakerley, M. E. Hill, C. E. Newall, C. H. Phillipps, L. Stephenson und A. Tulley, J. C. S. Chem. Comm. 1970 , 106

66. N. N. Yarovenko und M. A. Raksha, Zh. Obshch. Chim. , 29, 2159 (1959)

67. A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse

68. H. Musso, Angew. Chem. 79 , 152 (1967)

69. G. Köbrich, Angew. Chem. 85, 494 (1973)

70. a) K. B. Wiberg und J. Burgmaier, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7396 (1972)
b) J. Burgmaier, Dissertation Yale University 1970

71. J. W. McKinley, R. E. Pincock und W. B. Scott, J. Amer. Chem. Soc. 95 , 2030 (1973)

72. G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 77, 334 (1955) ;
M. G. Evans und M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 34, 11 (1938)

73. K. J. Laidler, Reaktionskinetik I, Bibliographisches Institut, Mannheim, Wien, Zürich, 1970 S. 88

74. M. Menzinger und R. L. Wolfgang, Angew. Chem. 81, 446 (1969)

75. a) E. Grunwald und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 70, 846 (1948)

b) S. Winstein, E. Grunwald und H. W. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 73, 2700 (1951)

c) A. H. Fainberg und S. Winstein, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2770 (1956)

76. A. de Meijere und O. Schallner, Angew. Chem. 85, 400 (1973) Angew. Chem. Internat. Edit. 12, 399 (1973)

77. G. A. Olah, G. L. Liang, J. R. Wiseman jr. und J. A. Chong, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4927 (1972)

78. H. Hogeveen in Advances in Physical Organic Chemistry Vol 10, Academic Press, London und New York 1973 S. 29

79. G. A. Olah und G. L. Liang J. Amer. Chem. Soc. 93, 6873 (1971)

80. G. A. Olah und M. B. Comisarow, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4442 (1966)

81. G. A. Olah, W. S. Tolygesi, S. J. Kuhn, M. E. Moffat, I. J. Bastien und E. B. Baker, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1328 (1963)

82. D. G. Pratt und E. Rothstein, J. Chem. Soc. (C) 1968, 2548

83. a) L. D. Kispert, C. Engelman, C. Dyas und C. U. Pittman, jr., J. Amer. Chem. Soc. 93, 6948 (1971)

b) C. F. Wilcox, L. M. Loew und R. Hoffmann, Privatmitteilung, im Druck

c) R. S. Brown und T. G. Traylor, im Druck

84. P. Bischof, R. Gleiter, E. Heilbronner, V. Hornung und G. Schröder, Helv. Chim. Acta 53, 1645 (1970)

85. H. Günther, NMR-Spektroskopie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, S. 306

86. G. A. Olah und J. R. DeMember, J. Amer. Chem. Soc. 92, 718 (1970)

87. a) O. Bastiansen und P. N. Skancke, Adv. chem. Physics, Vol. III 323 (1960)

b) A. Almenningen, O. Bastiansen, A. Haaland und H. M. Seip, Angew. Chem. 77, 877 (1965)

88. a) H. M. Seip, Acta Chem. Scand. 19, 1955 (1965)

b) H. M. Seip, Selected Topics in Structur Chemistry Universitetsforlaget, Oslo 1967

89. H. M. Seip, R. Stølevik, Acta Chem. Scand. 20, 385 (1966)

90. O. Bastiansen, O. Hassel und E. Risberg, Acta Chem. Scand. 9, 232 (1955)

91. H. M. Seip, T. G. Strand und R. Stølevik, Chem. Phys. Letters 3, 617 (1969)

92. a) O. Bastiansen und A. de Meijere, Angew. Chem. 78, 142 (1966)

b) K. Hagen, G. Hagen und M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. 26, 3649 (1972)

c) J. Eraker und Ch. Römming, Acta Chem. Scand. 21, 2721 (1967)

93. B. Andersen und A. Marstrander, Acta Chem. Scand. 25, 1271 (1971)

94. a) K. Hedberg und M. L. Wasaki, Acta Cryst. 17, 529 (1964)

b) A. Almenningen, O. Bastiansen, R. Seip und H. M. Seip, Acta Chem. Scand. 18, 2115 (1964)

95. N. Arley, K. R. Buch, Introduction to the Theory of Probability and Statistics, John Wiley 1957

96. L. S. Bartell, J. Chem. Phys. 23, 1219 (1955)

97. A. Almenningen, A. Haaland, T. Motzfeld, J. Organometal. Chem. 1, 97 (1967)

98. L. Fischer-Hjalmars, Tetrahedron 19, 1805 (1963)

99. R. N. McDonald und G. E. Davis, J. Org. Chem. 38, 138 (1973)

100. Die konduktometrischen Messungen wurden im Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen durchgeführt.

Lebenslauf

Am 13. 1. 1944 wurde ich als erstes von drei Kindern des Schlossers Otto Schallner und seiner Ehefrau Helene geb. Petrasch, in Karlsdorf, Kr. Römerstadt, CSSR geboren.

Seit 1946 wohne ich in der Bundesrepublik Deutschland. Von 1950-54 besuchte ich die Volksschule Marzhausen, Krs. Witzenhausen, Hessen, von 1954-60 die Realschule in Witzenhausen, nach deren erfolgreichen Abschluß ich eine 3 1/2 - jährige Lehrzeit bei der Penicillin-Gesellschaft, Dauelsberg + Co., Göttingen absolvierte.

Von Oktober 1963 bis April 1964 war ich in der chemischen Abteilung des Institutes für experimentelle Medizin der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen als Chemielaborant tätig.

Im April 1964 begann ich an der Staatl. Ingenieurschule für Maschinenwesen, Jülich mein Studium, das ich am 28. 2. 1967 mit dem Ingenieurexamen beendete. Ab April 1967 leistete ich meinen Grundwehrdienst ab und begann im Wintersemester 1968/69 das Studium der Chemie an der Universität Göttingen, wo ich zu Beginn des Sommersemesters 1970 die Diplom-Vorprüfung ablegte.

Seit April 1970 arbeite ich im Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen, wo ich unter Anleitung von Herrn Dozenten Dr. A. de Meijere meine Diplomarbeit über die "Synthese von Brückenkopf substituierten Trishomobullvalenen und Hexahydrobullvalenen" anfertigte. Am 30. 4. 1971 legte ich die Diplomprüfung für Chemiker ab und bin seit dem mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt.

Vom 1. 8. 1971 bis 30. 9. 1972 erhielt ich ein Promotionsstipendium aufgrund des Graduiertenförderungsgesetzes, von dem ich zurücktrat, als ich am 1. 10. 1972 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle wurde. Seit dem 13. 12. 1972 bin ich als wissenschaftlicher Assistent am Institut tätig.

Ich bin mit der Studentin Anna Dorothee Schallner, geb. Neumann seit dem 16. 6. 1967 verheiratet.

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren und Dozenten Dr. Bingel, Dr. Boldt, Dr. Brockmann, Dr. Flammersfeld, Dr. Glemser, Dr. Haas, Dr. Hauffe, Dr. Hilsch, Dr. Jost, Dr. Klessinger, Dr. Kahlweit, Dr. Kutzelnigg, Dr. Lackner, Dr. Lüttke, Dr. de Meijere, Dr. Müller, Dr. Richtering, Dr. Roesky, Dr. Saenger, Dr. Schöllkopf, Dr. Spiteller, Dr. Wagner und Dr. Ziegler.

Mein besonderer Dank gilt Professor Lüttke für die Förderung meiner Arbeit und sein reges persönliches Interesse an ihrem Fortgang.

Für ihre intensive Hilfe bei meinen ersten Schritten auf dem Gebiet der Elektronenbeugung möchte ich Frau cand. real. B. Andersen vom Institut für Physikalische Chemie der Universität Oslo sehr herzlich danken. Ebenfalls bedanke ich mich bei Herrn cand. real. A. Almeningen, der die Durchführung der Beugungsaufnahmen besorgte und außerdem bei allen Mitarbeitern des Osloer Instituts für ihre vielfältigen Ratschläge und Hilfen. Dem "Norges Almenvitenskapelige Forskningsråd" und der "Deutschen Forschungsgemeinschaft" danke ich für Stipendien, die mir erst die Durchführung der Elektronenbeugungs-Untersuchungen in Oslo ermöglichten.

Herrn G. D. Mateescu von der Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio (USA) danke ich für die Aufnahme der ^{13}C-NMR-Spektren der Carbeniumionen.
Herr Dr. W. Knoche vom Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen stellte mir freundlicherweise die Apparatur für die konduktometrische Messung schneller Solvolysekinetiken zur Verfügung. Ihm und Herrn Wiese gilt mein Dank für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Herrn Dipl.-Chem. H. Braun und Herrn Dr. G. Schrumpf danke ich für ihre Beratung in Fragen der Programmierung, Herrn Professor Dr. G. Spiteller und Herrn Kohl für die Aufnahme von Massenspektren.

Fräulein Pietsch, Herrn Leonhardt und Herrn Dr. Lackner danke ich für die Messung der zahlreichen NMR-Spektren, sowie Herrn Beller für die Ausführung der Elementaranalysen.

Bei Fräulein Schneider möchte ich mich für die Anfertigung vieler Zeichnungen und bei Frau Schanz für die photographischen Arbeiten herzlich bedanken.

Für die große Sorgfalt beim Abschreiben des Manuskriptes danke ich Frau von Cotzhausen.